



Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Tratamientos superficiales de nanofibras de carbono para su incorporación en materiales compuestos avanzados

Andrés Nistal González

Memoria presentada para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Directores:

Prof. José Luis Oteo Mazo

Dr. Fausto Rubio Alonso

Departamento de Química-Física de Superficies y Procesos

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)

Madrid, Julio 2012

Justificación y Objetivos

En las últimas décadas se ha experimentado un interés creciente por los materiales con refuerzo nanométrico, ya que debido a las dimensiones del refuerzo, se puede reforzar un material con una cantidad de carga muy pequeña. Entre los refuerzos nanométricos más interesantes se encuentran los nanotubos y nanofibras de carbono (NTCs y NFCs respectivamente).

Estos materiales (NTCs y NFCs), constituidos fundamentalmente por capas de grafeno, presentan extraordinarias propiedades, entre las que cabe destacar las mecánicas, eléctricas o térmicas. Además, dichos materiales presentan una densidad muy baja, de manera que algunas de sus propiedades específicas se encuentran a la cabeza entre todos los materiales conocidos. Así, el empleo de NTCs o NFCs como refuerzo de materiales compuestos de todo tipo de matrices es una aplicación realmente prometedora, como demuestra el enorme interés científico y tecnológico mostrado en los últimos años. En este sentido, aunque las propiedades de las NFCs son inferiores a las que presentan generalmente los NTCs, su precio es mucho más bajo, debido a que la producción de NFC se ha podido llevar a escala industrial. Este es el motivo de que la NFC represente una gran apuesta de futuro para el refuerzo de materiales compuestos con una elevada relación calidad/precio. No obstante, numerosos estudios llevados a cabo han demostrado que hay varios aspectos clave que deben ser tenidos en cuenta al reforzar un material con NFC o NTC.

Uno de los aspectos a tener en cuenta es que el refuerzo debe estar correctamente disperso en el seno de la matriz y, el otro aspecto es que se debe conseguir una interfase nanorrefuerzo-matriz robusta, para que se pueda transmitir el esfuerzo mecánico de una forma correcta. En este sentido, NTC y NFC han mostrado una elevada tendencia a aglomerarse, debido a las fuerzas de van der Waals atractivas entre los planos de grafeno. Además, generalmente, la interacción con la matriz no es buena de modo que no se consiguen las propiedades deseadas en el material final. Para poder solventar estos inconvenientes es necesaria la modificación superficial de dichos nanomateriales de carbono. Esta modificación puede mejorar a la vez tanto la dispersión del nanorrefuerzo en la matriz como la interacción entre ambas fases.

El objetivo de esta tesis es el estudio de dos tipos de tratamientos superficiales sobre NFC y analizar su influencia en las propiedades de los materiales compuestos correspondientes con ellos obtenidos. El primer tratamiento se basa en el proceso de

organofilización llevado a cabo mediante agentes de acoplamiento de tipo silano. Estos agentes de acoplamiento presentan en su estructura un grupo no hidrolizable con una funcionalidad característica que permita el enlace covalente con una matriz polimérica. En esta tesis se estudia y analiza la incorporación sobre la superficie de NFC de dos agentes de acoplamiento de tipo silano (vinil-silano o metacriloxi-silano) adecuados para interaccionar con matrices de tipo poliéster insaturado o viniléster. El análisis se centra en conocer la cantidad de silano incorporado a las NFCs así como su orientación en la superficie de éstas para que pueda interaccionar con la matriz polimérica correspondiente. Finalmente, se preparan los materiales compuestos correspondientes y se estudia la dispersión de la NFC en la matriz y las propiedades mecánicas de los materiales compuestos nanorreforzados, analizando la influencia de cada silano en dichas propiedades.

El segundo tipo de tratamiento superficial a llevar a cabo consiste en recubrir la superficie de la NFC con una capa de sílice que proteja la estructura gráfica (planos de grafeno) de la NFC frente a la oxidación a elevada temperatura. Este tipo de recubrimiento tiene el objetivo de permitir la incorporación de la NFC como refuerzo en matrices cerámicas o vítreas, las cuales requieren altas temperaturas de procesado. En este sentido, se estudiarán los parámetros clave en la obtención de este recubrimiento mediante el proceso sol-gel y se prepararán y evaluarán los materiales compuestos de matriz vítrea correspondientes en función de los recubrimientos realizados.

Todos los estudios y análisis realizados se llevarán a cabo utilizando técnicas tales como espectroscopía Raman e FTIR-ATR, microscopía electrónica de transmisión y barrido, análisis térmico y análisis superficial, junto a las medidas de resistencia mecánica y térmica de los materiales compuestos desarrollados.

<u>1. Introducción</u>	1
1. 1. Nanofibra de carbono (NFC)	1
1.1.1. Antecedentes históricos	1
1.1.2. Estructura.....	3
1.1.3. Métodos de síntesis.....	8
1.1.4. Propiedades y aplicaciones	12
1. 2. Materiales compuestos	14
1.2.1. Introducción.....	14
1.2.2. Interacción con la fase reforzante	16
1.2.3. Nanocomposites. ¿Por qué utilizar un refuerzo nanométrico?	17
1.2.4. Dispersión del refuerzo en la matriz.....	18
1.2.5. Obtención de las resinas de poliéster insaturado	21
1.2.6. Obtención de las resinas de viniléster	24
1.2.7. Procesado del material compuesto	25
1.2.8 Materiales compuestos de matriz cerámica o vítrea.....	27
1. 3. Modificación superficial y/o estructural de NFC	29
1.3.1. Purificación.....	29
1.3.2. Grafitización	29
1.3.3. Activación química.....	30
1.3.4. Funcionalización.....	30
1.3.5. Recubrimientos	31

1. 4. Recubrimientos de NFC mediante el proceso sol-gel.....32

1.4.1. Métodos para obtener el recubrimiento32

1. 5. Funcionalización con agentes de acoplamiento de tipo silano.....34

1.5.1. Introducción34

1.5.2. Estructura35

1.5.3. Hidrólisis y condensación35

1.5.4. Enlace con la superficie del refuerzo37

1.5.5. Enlace con la matriz.....44

1.5.6. Orientación del agente de acoplamiento sobre el refuerzo46

1.5.7. Formación de un recubrimiento de agente de acoplamiento sobre el
refuerzo50

2. Procedimiento experimental..... 57

2. 1. Materiales.....57

2.1.1. Nanofibra de carbono GANF.....57

2.1.2. Agentes de acoplamiento de tipo silano.....59

2.1.3. Resina de poliéster insaturado60

2.1.4. Resina de viniléster61

2.1.5. Tetraetilortosilicato (TEOS)62

2.1.6. Frita de vidrio.....63

2. 2. Métodos63

2.2.1. Recubrimiento de NFC con agentes de acoplamiento de tipo silano.....63

2.2.2. Eliminación del agente de acoplamiento de tipo silano fisisorbido sobre la superficie de la NFC	64
2.2.3. Materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con NFC	65
2.2.4. Materiales compuestos de resina de viniléster reforzados con NFC	68
2.2.5. Recubrimiento de NFC con sílice a partir de TEOS mediante el proceso sol-gel.....	69
2.2.5.1. Hidrólisis de TEOS.....	69
2.2.5.2. Recubrimiento de NFC con TEOS hidrolizado.....	70
2.2.6. Recubrimientos dobles	71
2.2.6.1. Obtención de NFC recubierta de sílice a partir del recubrimiento de MPS71	
2.2.6.2. Obtención de NFC recubierta de sílice a partir de TEOS mediante el proceso sol-gel sobre NFC con una capa de sílice previa	72
2.2.7. Materiales compuestos de matriz vítrea	72
2. 3. Técnicas de caracterización	73
2.3.1. Análisis termogravimétrico (ATG)	73
2.3.2. Espectroscopía FTIR-ATR.....	73
2.3.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77K.....	74
2.3.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)	74
2.3.5. Microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM) y de alta resolución (HRTEM).....	74
2.3.6. Espectroscopía Raman.....	75
2.3.7. Medida de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos	76

2.3.7.1. Ensayo mecánico de flexión a tres puntos	76
2.3.7.2. Ensayo mecánico de tracción.....	76
2.3.7.3. Ensayo mecánico de compresión	76
2.3.8. Microscopía de calefacción.....	77
2.3.9. Determinación del contenido en carbono.....	77

3. Resultados y discusión..... 81

3. 1. Recubrimiento de NFC con agentes de acoplamiento de tipo silano81

3.1.1. Análisis termogravimétrico.....	81
3.1.2. Espectroscopía FTIR-ATR	85
3.1.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77K	93
3.1.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)	97
3.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	99
3.1.6. Análisis de la dispersión de NFCs mediante espectroscopía UV/Vis.....	101
3.1.7. Conclusiones parciales.....	102

3. 2. Eliminación del agente de acoplamiento de tipo silano fisisorbido sobre la superficie de la NFC104

3.2.1. Análisis termogravimétrico.....	104
3.2.2. Espectroscopía FTIR-ATR	109
3.2.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77K	118
3.1.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)	121
3.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	124

3.1.7. Conclusiones parciales	128
3. 3. Materiales compuestos de resina de poliéster insaturado	130
3.3.1. Efecto de la NFC en el curado de la resina de poliéster insaturado	130
3.3.2. Procesado. Relación entre el grado de dispersión y las propiedades mecánicas	134
3.3.2.1. Estudio de la dispersión mediante espectroscopía Raman	134
3.3.2.2. Efecto de la dispersión en las propiedades mecánicas	141
3.3.3. Materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con NFC silanizada	144
3.3.3.1. Efecto de la cantidad de silano en la intercara NFC-matriz	144
3.3.3.2. Análisis de la superficie de fractura	149
3.3.4. Comportamiento frente a la llama de los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con NFC	154
3.3.4.1. Efecto de la concentración de NFC	154
3.3.4.2. Efecto de la dispersión de la NFC	159
3.3.4.3. Efecto de la interfase NFC-matriz	160
3.3.5. Conclusiones parciales	161
3. 4. Materiales compuestos de resina de viniléster	162
3.4.1. Efecto de la concentración de NFC	162
3.4.2. Materiales compuestos de resina estervinílica reforzados con NFC recubierta con agentes de acoplamiento de tipo silano	164
3.4.3. Análisis de la superficie de fractura	166
3.4.4. Conclusiones parciales	169

3. 5. Recubrimiento de NFC con sílice a partir de TEOS mediante el proceso sol-gel.....	170
3.5.1. Estudio de la hidrólisis de TEOS mediante espectroscopía FTIR	170
3.5.2. Efecto de la temperatura de pirólisis.....	173
3.5.2.1. Análisis termogravimétrico (ATG).....	173
3.5.2.2. Espectroscopía FTIR-ATR	175
3.5.2.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K	177
3.5.2.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM) .	179
3.5.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	180
3.5.3. Efecto de la relación H ₂ O/TEOS y la temperatura de secado.....	181
3.5.3.1. Análisis termogravimétrico (ATG).....	182
3.5.3.2. Espectroscopía FTIR-ATR	186
3.5.3.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K	191
3.5.3.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM) .	195
3.5.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	196
3.5.4. Conclusiones parciales.....	197
3. 6. Recubrimientos dobles.....	199
3.6.1. Consolidación de la capa de sílice sobre la NFC	199
3.6.1.1. Análisis termogravimétrico (ATG).....	200
3.6.1.2. Espectroscopía FTIR-ATR	202
3.6.1.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K	206
3.6.1.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM) .	209

3.6.1.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	210
3.6.2. Recubrimiento de sílice a partir de TEOS mediante el método sol-gel sobre NFC con una capa de sílice previa.....	212
3.6.2.1. Análisis termogravimétrico (ATG)	213
3.6.2.2. Espectroscopía FTIR-ATR.....	215
3.6.2.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K.....	217
3.6.2.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM). 220	
3.6.2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	221
3.6.3. Conclusiones parciales	222
3. 7. Materiales compuestos de matriz vítrea	224
3.7.1. Microscopía de calefacción	224
3.7.2. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)	225
3.7.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K.....	233
3.7.4. Densidad y contenido en carbono.....	234
3.7.5. Conclusiones parciales	235
 <u>4. Conclusiones</u>.....	239
 <u>5. Bibliografía</u>.....	245
 <u>Anexo I. Técnicas de caracterización</u>.....	AI-1
AI.1. Análisis termogravimétrico	AI-1

AI.2. Espectroscopía FTIR-ATR	AI-1
AI.3. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77K	AI-4
AI.4. Microscopía electrónica.....	AI-8
AI.4.1. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)	AI-9
AI.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	AI-10
AI.5. Espectroscopía Raman.....	AI-11
AI.6. Medida de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos ...	AI-14
AI.6.1. Ensayo mecánico de flexión a tres puntos	AI-15
AI.6.2. Ensayo mecánico de tracción.....	AI-17
AI.6.3. Ensayo mecánico de compresión.....	AI-19
AI.7. Microscopía de calefacción	AI-20
AI.8. Análisis químico. Contenido en carbono.....	AI-20
AI.9. Bibliografía	AI-21

Anexo II. Química del proceso sol-gel AII-1

AII.1. Proceso sol-gel	AII-1
AII.2. Ventajas e inconvenientes del proceso sol-gel	AII-6
AII.3. Principales factores que afectan el proceso sol-gel	AII-7
AII.4. Métodos para obtener el recubrimiento.....	AII-15
AII.5. Bibliografía.....	AII-17

1 Introducción

1 Introducción

1.1 Nanofibra de carbono

1.1.1 Antecedentes históricos

Los materiales de carbono de estructura fibrilar se conocen desde finales del siglo XIX, siendo Hugues y Chambers [1] quienes, en 1889, patentaron en EE.UU. un método de síntesis de filamentos de carbono. La siguiente referencia data de 1952, cuando Radushkevich y Lukyanovich [2] observaron NFCs individuales mediante TEM. En 1953, Davis, Slawson y Rigby [3] estudiaron un depósito de carbono que se producía sobre los ladrillos de los altos hornos. Comprobaron que se trataba de nanofilamentos de carbono de estructura helicoidal. En 1958 Hillert y Lang [4] obtuvieron NFCs con diámetros de 10-100 nm utilizando substratos cerámicos y de hierro en un tubo de cuarzo. En 1972 Koyama [5] sintetizó a partir de benceno fibras de carbono de 3-80 μm de diámetro y longitud de hasta 25 cm.

En la década de los 70 se propusieron de forma casi simultánea dos mecanismos de crecimiento de filamentos de carbono. El primer mecanismo fue de Baker y col. [6] en 1972 (Figura 1-1). Dicho método estaba basado en la difusión de carbono a través de partículas catalíticas metálicas. El crecimiento se detiene cuando la partícula catalítica queda recubierta (envenenada) por un exceso de carbono.

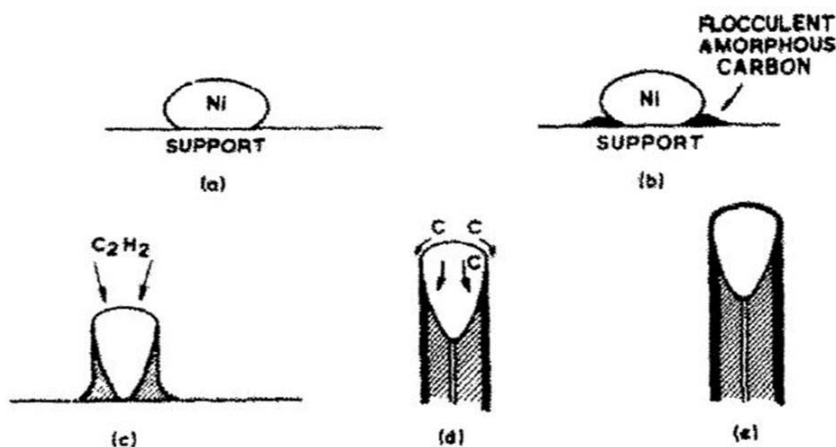


Figura 1-1. Modelo de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas metálicas propuesto por Baker y col. [6].

En 1976 Oberlin y col. [7] propusieron un modelo de crecimiento de los filamentos de carbono, el cual se muestra en la Figura 1-2, el cual está basado en el transporte de carbono alrededor de la partícula metálica, en vez de a través de esta, como había propuesto antes Baker. Dicho modelo también explica el engrosamiento que pueden sufrir los filamentos de carbono debido a la deposición de carbono de origen pirolítico.

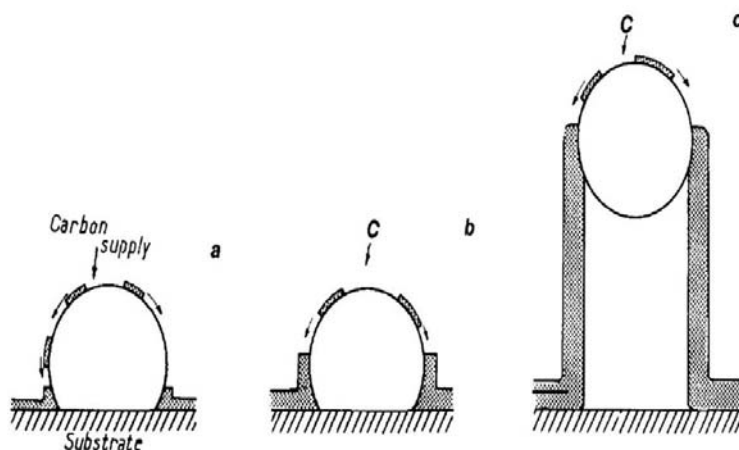


Figura 1-2. Modelo de crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas metálicas propuesto por Oberlin y col. [7].

Es interesante destacar que ambos mecanismos explican que la partícula metálica quede atrapada en los extremos de los filamentos de carbono, como ya había sido observado mediante TEM. Además, estos mecanismos también explican la estrecha relación que existe entre el tamaño de la partícula catalítica y el diámetro del nanofilamento de carbono formado [8].

Posteriormente, en 1985, los grupos de Smalley y Kroto [9] descubrieron el fullereno. Finalmente, en 1991 Iijima [10] descubrió los nanotubos de carbono de pared múltiple (*MWCNTs*, *multi-wall carbon nanotubes*) en un intento de producir fullerenos dopados con metales.

A partir de este momento se generó un enorme interés en este nuevo tipo de materiales carbonosos. Prueba de ello es que se consiguió sintetizar por primera vez nanotubos de pared simple (*SWCNTs*, *single-wall carbon nanotubes*) tan sólo dos años después por el propio Iijima [11]. En las últimas dos décadas el número de publicaciones a cerca de este tipo de materiales ha experimentado un rápido aumento [12], como se puede ver en la Figura 1-3.

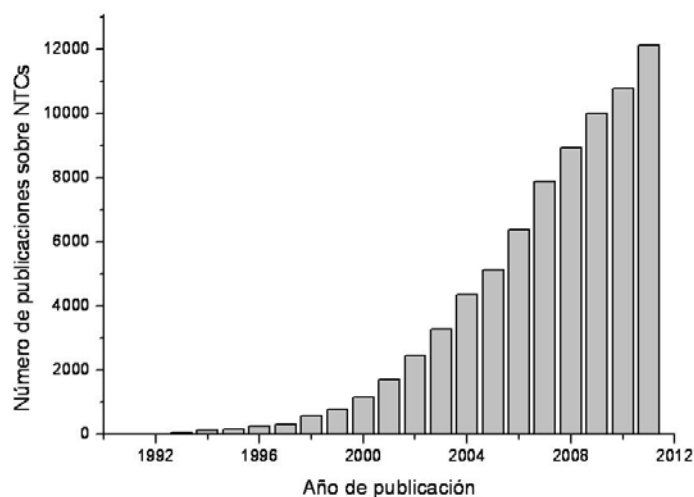


Figura 1-3. Publicaciones al año sobre nanotubos de carbono (NTCs) desde su descubrimiento (Web of Knowledge).

1.1.2 Estructura

A partir de 1985 se han descubierto nuevas formas alotrópicas de carbono, basadas todas ellas en el grafeno. El grafito se compone de láminas de carbono hexagonal (planos basales o láminas de grafeno) en hibridación sp^2 separadas entre sí una distancia de 0.34 nm y unidas entre sí mediante fuerzas de van der Waals.

Como se puede ver en la Figura 1-4 tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono (NTC) se pueden formar a partir de una lámina de grafeno. La estructura 2D de grafeno origina estructuras como fullerenos (0D), NTC (1D) o grafito (3D). La capa plana de grafeno está formada por átomos de carbono con hibridación sp^2 , que se mantiene en la estructura de grafito. Sin embargo, los fullerenos presentan una hibridación sp^x ($2 < x < 3$), siendo, por ejemplo, $sp^{2.28}$ la hibridación correspondiente para el fullereno C_{60} [13].

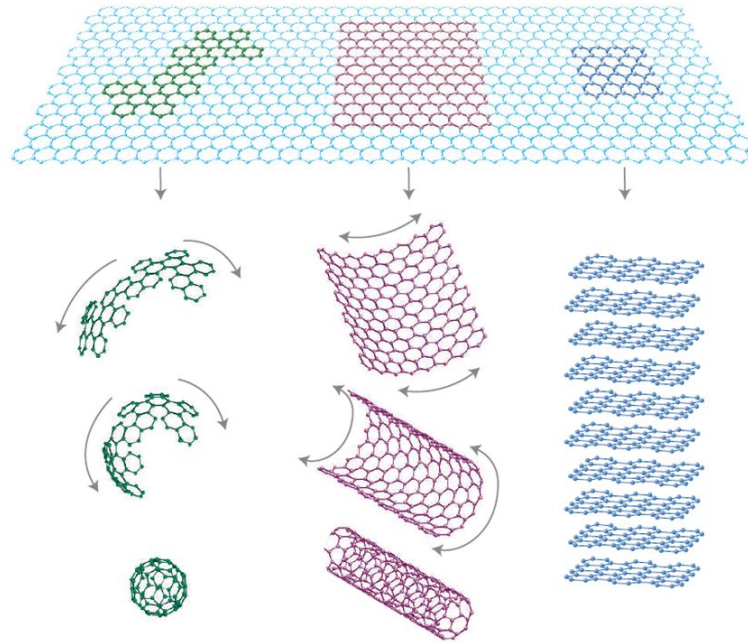


Figura 1-4. Estructuras de fullereno (0D), NTC (1D) y grafito (3D) obtenidas conceptualmente a partir de una capa de grafeno (2D) [14].

La estructura de los NTCs se puede entender como el enrollamiento de una capa de grafeno (SWCNTs) o de varias capas concéntricas (MWCNTs). La orientación de esta capa respecto al eje principal del NTC determina su comportamiento electrónico, que puede ser tipo metálico o semiconductor [15]. Además, los NTCs pueden estar abiertos en sus extremos o cerrados. En alguno de los extremos es habitual encontrar una partícula metálica del catalizador, cuyo tamaño se cree que está directamente relacionado con el diámetro del NTC correspondiente [8], aunque hay algunos trabajos con resultados no concluyentes en este sentido [16]. Los SWCNTs presentan diámetros de tan sólo 0.3-2.0 nm con longitudes que pueden superar los 200 nm [17]. En el caso de los MWCNTs su diámetro oscila mucho, ya que depende del número de capas que lo forman, pudiendo llegar a 50. De esta forma, hay MWCNTs con un diámetro externo desde tan sólo 5.5 nm hasta 100 nm, mientras que su longitud puede alcanzar 50 μm [17]. La distancia entre capas de grafeno en un MWCNT es de 0.34 nm, equivalente a la distancia que separa las láminas de grafeno en el grafito [18, 19]. En la Figura 1-5 se muestran diferentes imágenes obtenidas por Iijima mediante TEM de alta resolución (*HRTEM*, *high resolution transmission electron microscopy*) de diferentes MWCNTs.

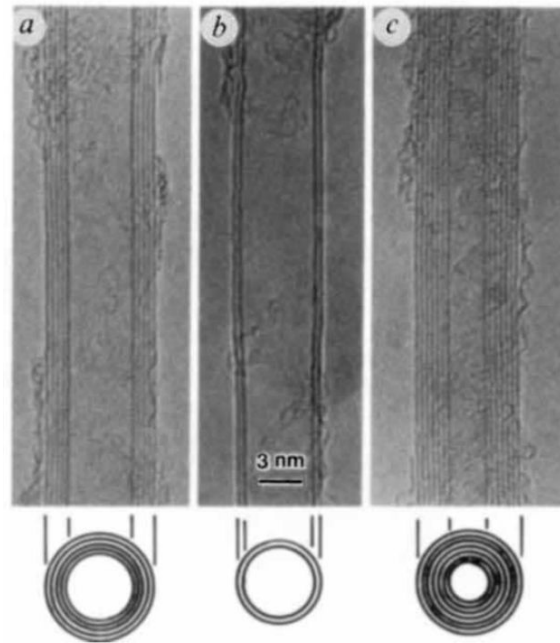


Figura 1-5. Microfotografías obtenidas por HRTEM de MWCNT formado por 5 capas de grafeno: 6.7 nm de diámetro (a), por 2 capas de grafeno: 5.5 nm de diámetro (b) y por 7 capas de grafeno 6.5 nm de diámetro con un diámetro interno de 2.2 nm (c) [10].

Respecto a la NFC, su estructura puede ser variada. Las NFCs son nanofilamentos de carbono formados por capas de grafeno como los NTCs. En estos nanofilamentos de carbono el diámetro puede superar los 100 nm y la longitud puede alcanzar 100 μm [17]. Se pueden clasificar en función de la orientación de estos planos de grafeno respecto al eje principal de la NFC, como se muestra en la Figura 1-6:

- NFC de tipo “platelet”: Los planos de grafeno se encuentran orientados perpendicularmente al eje de crecimiento de la NFC (Figura 1-6c). Normalmente la partícula catalítica está en el centro de la NFC, indicando un crecimiento bidireccional. El diámetro habitual es de unos 100 nm y tiene una cantidad importante de hidrógeno u otros átomos diferentes de carbono, necesarios para estabilizar los bordes de los planos de grafeno. Este tipo de fibra también puede encontrarse enrollada helicoidalmente sobre sí misma (Figura 1-6).

- NFC de tipo “fishbone” o “herringbone”: Los planos de grafito se encuentran apilados de forma oblicua respecto al eje de crecimiento de la NFC. Los bordes de los planos de grafeno hay hidrógeno u otros elementos diferentes al carbono necesarios para estabilizar el borde de estos planos de grafeno. Este tipo de NFC puede ser sólida

o hueca (Figura 1-6e y f). En las NFC tipo “*fishbone*” huecas la partícula catalítica suele quedar en un extremo de la estructura, indicando un crecimiento monodireccional, mientras que las sólidas suelen contener la partícula catalítica en el interior, indicando un crecimiento bidireccional.

- NFC de tipo “*ribbon*”: Los planos de grafeno son paralelos al eje de crecimiento de la NFC (Figura 1-6g). Debido a esta orientación las microfotografías de TEM de las NFC tipo “*ribbon*” y de los MWCNT pueden llegar a confundirse. La partícula catalítica se encuentra en el interior de la estructura, indicando un crecimiento bidireccional.

- NFC de tipo “*stacked cup*”: En este caso una lámina de grafeno se enrolla helicoidalmente a lo largo del eje de crecimiento de la NFC (Figura 1-6h). Este tipo de enrollamiento origina un canal hueco en el interior de la NFC que siempre tiene sección circular. Las microfotografías de TEM de este tipo de NFC pueden ser confundidas con las NFC de tipo “*fishbone*”.

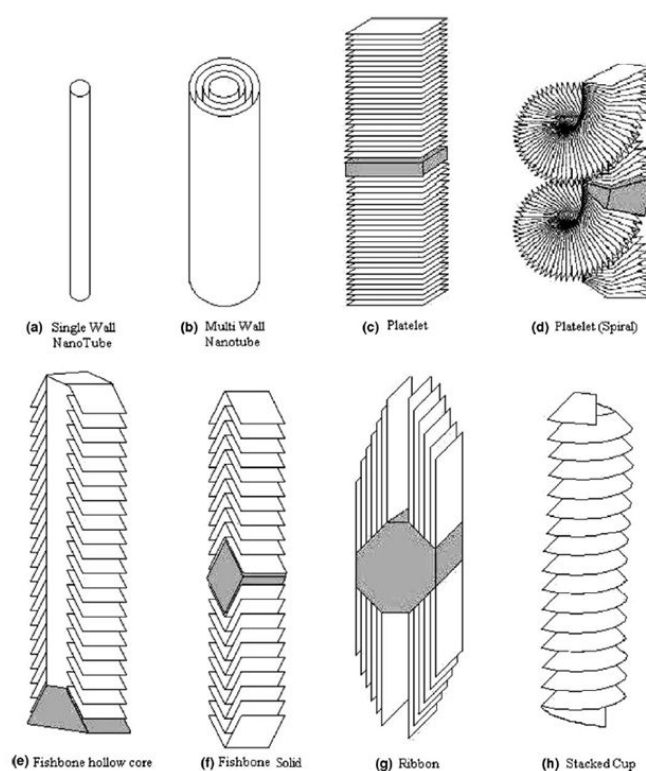


Figura 1-6. Diferentes nanofilamentos de carbono formados por láminas de grafeno. SWCNT (a), MWCNT (b), NFC de tipo “*platelet*” (c y d), de tipo “*fishbone*” (e y f), de tipo “*ribbon*” (g) y de tipo “*stacked cup*” (h).

Además de estos tipos de NFC existe otro tipo de nanofilamento a comentar. Cuando alguna de las estructuras anteriormente mencionadas (NTC o NFC) sufre un engrosamiento de su diámetro mediante un proceso no catalítico de deposición de carbono, hablamos de NFC de tipo “*thickened*”. Si la fibra resultante tiene un diámetro superior a 500 μm , se denomina “*vapor-grown carbon fiber*” (VGCF), mientras que si el diámetro resultante es inferior de este valor se denomina “*vapor-grown carbon nanofiber*” (VGCNF), “*sub-micron carbon fibers*” (s-VGCF), o simplemente NFC. Generalmente se trata de evitar la deposición de carbono amorfo en la superficie de los diferentes nanofilamentos de carbono que puede ocurrir en el proceso de síntesis. Así, los NTCs que han sufrido un engrosamiento de carbono pirolítico se consideran como NFCs.

En todas estas estructuras es habitual encontrar determinados defectos. En la Figura 1-7 se muestran los defectos más habituales en un NTC [20]. Estos defectos incluyen anillos de cinco y siete miembros en lugar de los correspondientes de seis, que ocasionan un codo en el NTC (Figura 1-7a), o diferentes funcionalizaciones en la pared del NTC de manera que aparecen carbonos con hibridación sp^3 , sin romperse la capa de grafeno (Figura 1-7b) o con rotura de la misma (Figura 1-7c). Estos defectos en forma de grupos funcionales son más habituales en los extremos del NTC (Figura 1-7d).

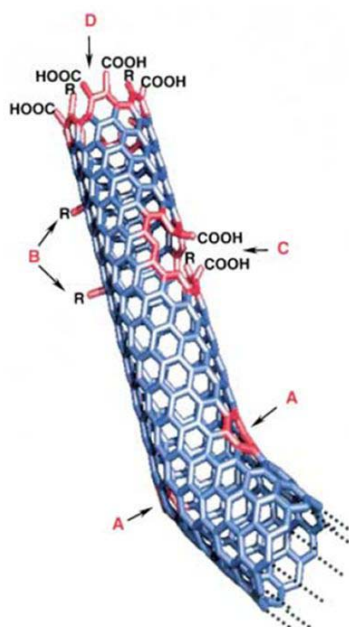


Figura 1-7. Diferentes defectos presentes de forma habitual en NTC: anillos de cinco y siete miembros (a), carbonos con hibridación sp^3 en la pared del NTC (b), rotura en la pared del NTC formándose grupos carboxilo (c) o grupos carboxilo en el extremo del NTC (d) [20].

Los grupos funcionales que aparecen con más frecuencia en este tipo de estructuras son grupos oxigenados. En la Figura 1-8 se muestra un esquema donde se observan estos grupos funcionales, clasificados en función de su carácter ácido o básico [21].

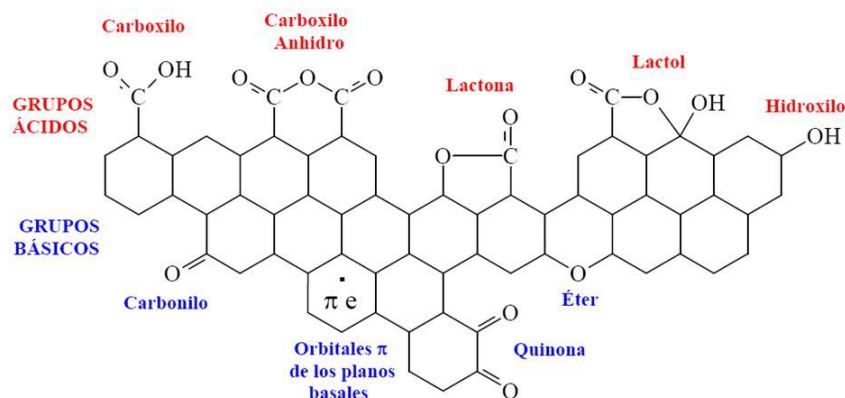


Figura 1-8. Grupos funcionales oxigenados habituales en las superficies carbonosas [21].

1.1.3 Métodos de síntesis

Los diferentes tipos de nanofilamentos de carbono se producen de una forma muy similar a partir de la descomposición catalítica de hidrocarburos, siendo las partículas catalíticas más habituales los metales de transición Fe, Co y Ni [21, 22].

Aunque se llevan investigando diferentes métodos de obtención desde hace más de treinta años [22, 23] fue el descubrimiento de los NTC por Iijima [10] en 1991 el hecho que impulsó definitivamente la investigación en este campo.

Actualmente son tres los métodos más utilizados: descarga en arco eléctrico, ablación láser y deposición química en fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*). De estos métodos, el de ablación láser fue desarrollado por Smalley y col. [24] en 1995 y los otros dos han sufrido importantes mejoras posteriores al descubrimiento de los NTC en 1991.

- Descarga en arco eléctrico: Esta técnica se basa en la sublimación de átomos de un electrodo de grafito que se depositan en el otro formando nuevas estructuras carbonosas. La energía necesaria para la sublimación de estos átomos de carbono se suministra mediante una descarga eléctrica de 50-100 A, con una diferencia de

potencial de 20 V entre los dos electrodos de grafito, que se encuentran a una distancia de 1 mm. El proceso se lleva a cabo en atmósfera de He o Ar a 50-700 mbar de presión. Así se han obtenido tanto SWCNTs como MWCNTs.

- Ablación láser: Este método fue desarrollado por Smalley y col. en 1995 [24] utilizando un láser pulsado de gran intensidad proyectado sobre un sustrato de grafito dopado con Ni y Co. Dicho sustrato se encuentra en un horno a 1200 °C y, durante la ablación láser, se pasa una corriente de gas inerte de He o Ar que arrastra las diferentes formas de carbono condensadas a un dedo frío, donde se recogen. Mediante este método se pueden obtener de manera diferenciada SWCNTs y MWCNTs, en función de la presencia o ausencia de catalizador metálico, respectivamente.

- Deposición química en fase vapor (CVD): Este método consiste en el calentamiento de las partículas catalíticas en un horno mientras se pasa una corriente de gas que contiene la fuente de carbono en forma de hidrocarburos. Los parámetros clave del sistema de CVD son los catalizadores, los hidrocarburos y la temperatura del reactor. Mediante este método se han obtenido fibras de carbono, NFCs y NTCs desde hace más de dos décadas y continúa siendo utilizando [25-32]. En la obtención de NTC se emplean gases como metano, monóxido de carbono o acetileno a 1050-1100 °C. Este proceso se puede dividir en dos etapas, la preparación del catalizador y el crecimiento de los filamentos de carbono. La preparación de los catalizadores se puede realizar de distintas formas según la Figura 1-9. Posteriormente se reduce el metal a estado fundamental mediante corriente de H₂. A continuación, se introducen en el reactor los hidrocarburos necesarios para que comience la etapa de crecimiento de los filamentos carbonosos.

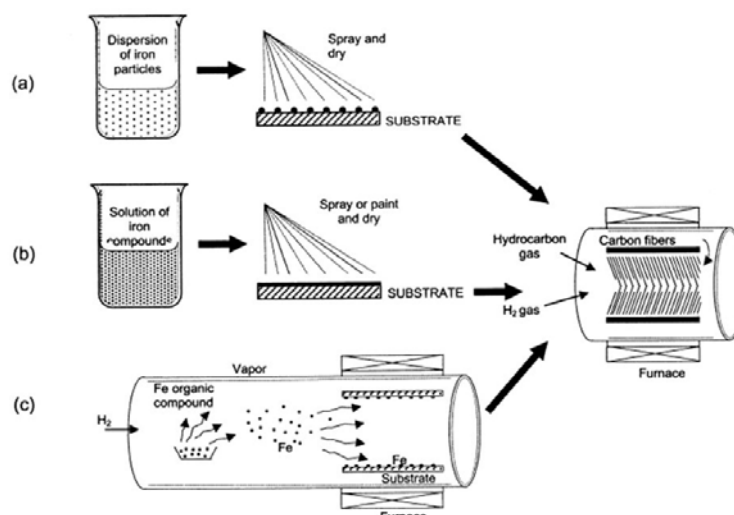


Figura 1-9. Diferentes formas de depositar el catalizador en un reactor de obtención de nanofilamentos de carbono mediante CVD con sustrato fijo.

El método que se ha descrito es la obtención de nanofilamentos de carbono por CVD sobre un sustrato fijo, pero hay una interesante variación denominada la técnica del catalizador (o semilla) flotante (Figura 1-10). Trabajando con sustrato fijo el proceso es discontinuo, mientras que la técnica del catalizador flotante permite trabajar en continuo, obteniendo mayor cantidad de producto por unidad de tiempo y abaratando por tanto los costes del material final. Con la técnica del catalizador flotante se introducen en el reactor ya caliente a la temperatura deseada las semillas del catalizador y la mezcla de gases (H_2 e hidrocarburos) de manera continua. De esta forma, se recogen de forma continua los nanofilamentos formados.

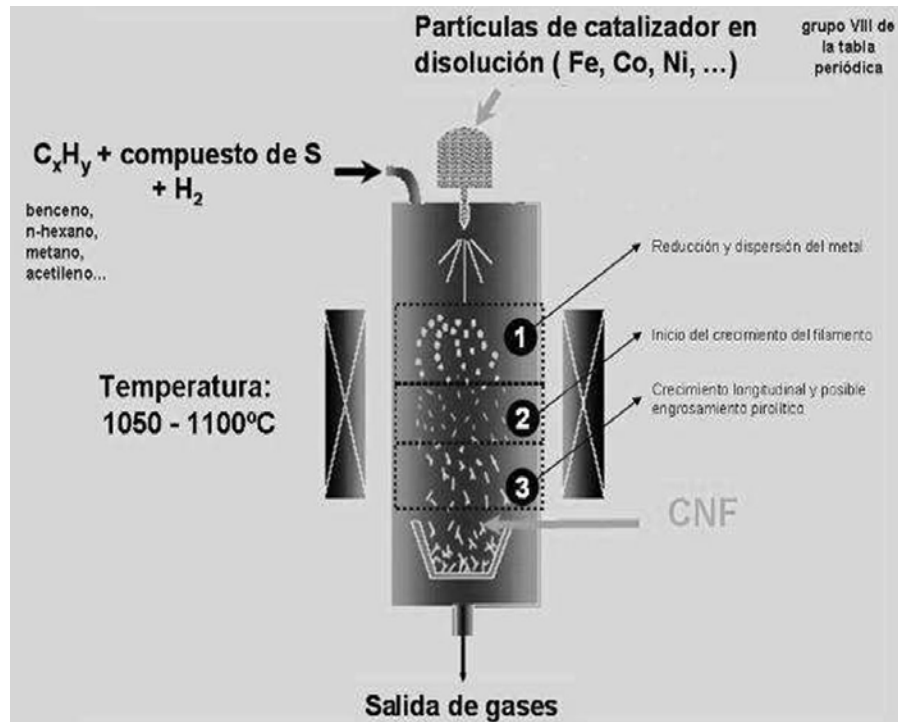


Figura 1-10. Esquema de un reactor de obtención de nanofilamentos de carbono mediante CVD utilizando la técnica del catalizador flotante.

En el proceso de obtención de NFC mediante la técnica del catalizador flotante es posible que se formen nanofilamentos secundarios si el tiempo de residencia o la cantidad de catalizador no se han optimizado de forma precisa (Figura 1-11) [33].

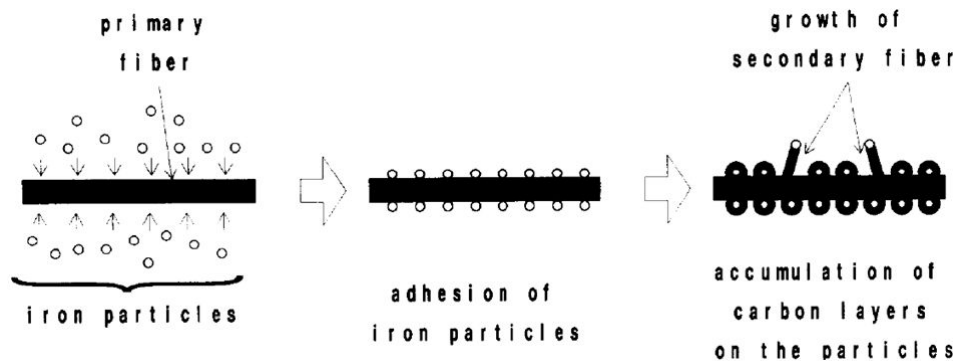


Figura 1-11. Esquema de formación de nanofilamentos de carbono secundarios [33].

Este proceso favorece la aparición de los nanofilamentos en agregados en forma de ovillos, por lo que en ocasiones es necesario someter a la muestra a tratamientos posteriores de molienda o cizalla para disminuir el tamaño de los agregados.

1.1.4 Propiedades y aplicaciones

El gran interés que han atraído estos materiales es debido a sus excepcionales propiedades. Los NTCs son el material más resistente y flexible que se conoce hasta el ahora, debido a su estructura de enlaces carbono-carbono sp^2 formando una red hexagonal perfecta. Los NTCs y NFCs pueden presentar conductividad eléctrica como un metal o como un semiconductor, en función de la orientación de los planos de grafeno o según la dirección de enrollamiento de la capa de grafeno sobre sí misma [18]. En la Tabla 1-1 se muestran algunas propiedades de NFCs, MWCNTs, SWCNTs y fibra de carbono (FC).

Tabla 1-1. Propiedades de SWCNTs, MWCNTs, NFC y fibra de carbono (FC).

Material	D (nm)	L (μm)	L/d	d (g/cm ³)	Cond. térmica (W/mK)	Resist. eléctrica (Ω cm)	Resist. tracción (Gpa)	Módulo elástico (Gpa)	Ref.
NFC	50-200	50-100	250-2000	2	1950	10^{-4}	2.92	240	17, 34
MWCNT	5-50	1-50	10^2 - 10^4	1.75	$3 \cdot 10^3$ - $6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-4}	10-60	1000	17, 34
SWCNT	0.6-1.8	0.2	10^2 - 10^4	1.3	$3 \cdot 10^3$ - $6 \cdot 10^3$	10^{-3} - 10^{-4}	50-500	1500	17, 34
FC	7300	3200	440	1.74	20	$1.7 \cdot 10^{-3}$	3.8	227	21
FC-HT	7000-8000			1.75-1.83			2.7-3.5	228-238	21
FC-HS	5000-7000			1.78-1.83			3.9-7.0	230-270	21
FC-HM	6500-8000			1.79-1.91			2.0-3.2	350-490	21

D: Diámetro; L: Longitud; L/D: Relación de aspecto; d: Densidad; FC-HT: Fibra de carbono de alta tenacidad; FC-HS: Fibra de carbono de alta resistencia; FC-HM: Fibra de carbono de alto módulo elástico.

Como se puede observar en la Tabla 1-1, los SWCNTs poseen las mejores propiedades. Sin embargo, debido a que necesitan de unas condiciones de síntesis muy controladas, que se obtienen en pequeñas cantidades y que necesitan de una purificación posterior, su precio se dispara respecto al de la NFC. Así, mientras la NFC se encuentra en el mercado a un precio de 100-200 euros/kg, el precio de los MWCNTs es de, al menos, el doble y el de los SWCNTs de varias decenas a varias centenas de veces superior [35, 36].

A continuación se comentan algunas de las principales aplicaciones en las que NFCs y NTCs pueden tener gran importancia.

- Materiales compuestos nanorreforzados con NFC/NTC: Se han reforzado con NFC o NTC multitud de matrices, aunque las más comunes han sido las matrices poliméricas como polipropileno [37-39], policarbonato [40, 41], poliestireno [42, 43], nylon [39, 44], epoxi [45, 46], poliéster insaturado [47-51], etc. En la Tabla 1-2 se resumen las principales propiedades de materiales compuestos de matriz polimérica utilizando NFCs, y los sectores industriales a los que van destinados.

Tabla 1-2. Propiedades de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con NFC y sector industrial al que van destinados [52].

Propiedades de nanocomposites	Sector industrial
Incremento de rigidez a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, deportivo, defensa, marina
Incremento de resistencia a tracción a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, deportivo, defensa, marina
Incremento de la temperatura de distorsión térmica a baja densidad	Automóvil, aeronáutico, doméstico, electrónico, industria de componentes de procesos industriales
Estabilidad dimensional a cargas bajas	Automóvil, aeronáutico, eléctrico
Apantallamiento electromagnético con cargas, densidades y precios bajos	Eléctrico, automóvil, aeronáutico, defensa, telecomunicaciones
Reciclabilidad mejorada (cargas bajas, sin fibra de vidrio ni carbonatos)	Todos
Miniaturización (micromoldeado)	Eléctrico, médico, defensa, equipos de precisión
Materiales con propiedades de transporte térmico diferentes a las de los materiales convencionales	Eléctrico, doméstico, piezas sometidas a rozamiento
Resistencia al desgaste	Transporte, maquinaria industrial
Absorción de ondas de radar	Defensa, turbinas de energía eólica
Propiedades eléctricas a cargas bajas (pintado electrostático, disipación de cargas estáticas)	Automóvil, aeronáutico, doméstico, electrónico
Mejora de la calidad superficial en comparación con polímeros tradicionales	Automóvil, marina, doméstico, muebles
Mejora en la eficiencia en RTM	Aeronáutica, energía eólica, defensa
Reducción del desgaste de equipos de procesado	Procesadores de polímeros

- Dispositivos electrónicos y electroquímicos: Se está estudiando la incorporación de estos materiales en nanocircuitos (interconectores, diodos, transistores, etc.), en elementos de emisión de campo (pantallas planas, tubos luminiscentes, etc.) o como electrodos en baterías de litio [53].

- Energías alternativas: Los NTCs y NFCs podrían ser utilizados en dispositivos de almacenamiento de hidrógeno debido a su elevada área superficial [54-56].

- Sensores y sondas: Las sondas para microscopía de fuerzas atómicas (*AFM*, *atomic force microscopy*) de NTC es una realidad hoy en día. Por otro lado, se ha

demostrado que las propiedades electrónicas de los materiales son sensibles a algunas sustancias, por lo que pueden ser utilizados como sensores [54, 57].

- Catálisis: El uso de estos materiales en catálisis se debe a su elevada porosidad y a que resisten temperaturas relativamente altas sin descomponerse. Se han realizado numerosos estudios en este sentido y se han encontrado resultados esperanzadores en términos de actividad y selectividad [58, 59].

- Biotecnología: Recientemente se han publicado gran cantidad de estudios a cerca de la posibilidad de utilizar NFC/NTC en medicina regenerativa así como en la liberación de fármacos de manera selectiva [60, 61].

1.2 Materiales compuestos

1.2.1 Introducción

Es en este campo donde se encuentran las aplicaciones más prometedoras de las NFCs [62]. Sus elevadas propiedades mecánicas específicas (relación propiedad/densidad) posibilita la obtención de materiales compuestos ligeros con buenas propiedades, esto es, alta resistencia y módulo específicos. Esto hace que los materiales compuestos procesados sean especialmente interesantes en industrias como la del transporte, donde una reducción del peso conlleva una reducción del gasto energético, con el consecuente beneficio medioambiental y económico.

Los materiales compuestos se pueden clasificar en función de la matriz y/o del refuerzo. La matriz puede ser orgánica, metálica, cerámica o vítrea. A su vez, las matrices poliméricas se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios, como puede ser su origen (polímeros naturales, semisintéticos o sintéticos) o el mecanismo de polimerización (por condensación, adición, por pasos o reacción en cadena). Sin embargo, lo más habitual es emplear la clasificación en función de su comportamiento térmico. En este sentido, se distinguen los polímeros termoplásticos y termoestables, además de los elastómeros.

En los polímeros termoplásticos, las macromoléculas poliméricas que lo forman se encuentran unidas entre sí por fuerzas intermoleculares de baja intensidad. En los

polímeros termoestables, las cadenas poliméricas se entrecruzan en el proceso de curado formándose una red tridimensional [63]. El proceso de curado o entrecruzamiento es irreversible. Esto implica que el calentamiento de estos materiales no conduce a la fundición del mismo, sino que permanece en estado sólido hasta que se descompone y degrada si la temperatura aplicada es lo suficientemente elevada. La fortaleza de los enlaces hace que los polímeros termoestables presenten buena resistencia, rigidez y dureza, son frágiles, con baja resistencia al impacto y elevada temperatura de transición vítrea [64, 65].

El curado de las resinas termoestables puede conseguirse mediante reactivos químicos a temperatura ambiente, mediante calentamiento a temperaturas superiores o bien mediante radiación (ultravioleta, haz de electrones, rayos gamma o microondas). En la Tabla 1-3 se muestran algunas de las resinas termoestables más utilizadas clasificadas en función de la temperatura de utilización.

Tabla 1-3. Clasificación de las resinas termoestables en función de la temperatura de utilización [64].

Bajas temperaturas	Poliéster
Medias temperaturas	Viniléster, Epoxi
Medias-Altas temperaturas	Fenólica
Altas temperaturas	Bismaleimida, Poliimida, Ésteres cianato, Polieteramida

En la siguiente Tabla 1-4 se muestran las principales matrices utilizadas en materiales compuestos.

Tabla 1-4. Clasificación de diferentes matrices utilizadas en materiales compuestos [64].

INORGÁNICAS	Cemento, geopolímeros, yeso, matrices metálicas, matrices cerámicas o vítreas	
ORGÁNICAS	TERMOESTABLES	Epoxi, Viniléster, Poliéster, Fenólica, Ésteres cianato, Bismaleimidas, Poliimidas, Polieteramida
	TERMOPLÁSTICAS	Policloruro de vinilo (PVC), Copolímeros de estireno (ABS, SAN), Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Policarbonato (PC), Polimetacrilato de metilo (PMMA), Acetato, Poliestireno (PS), Polioxometileno (POM), PBT, Polieterimida, PET, Nylon, Poliamida, PEEK, PEKK, PAI, PAS

Otra forma de clasificar los materiales compuestos es en función del tipo de refuerzo, como se muestra en la Figura 1-12 [66].

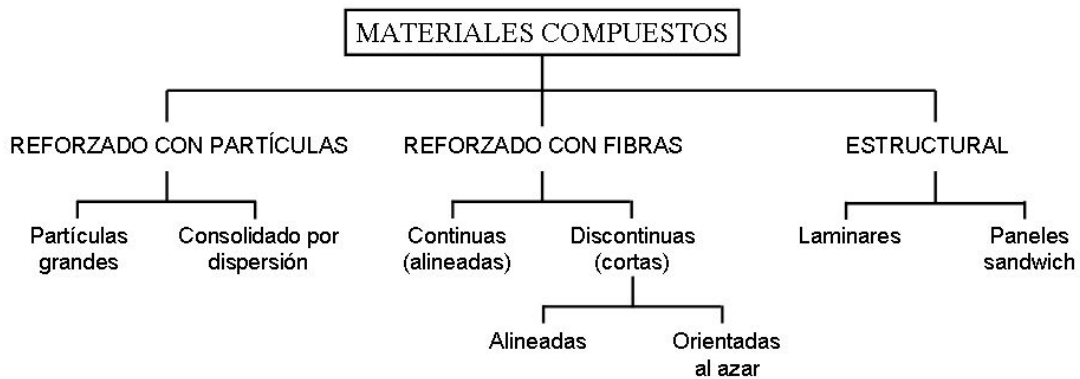


Figura 1-12. Clasificación de materiales compuestos en función de la naturaleza y orientación del refuerzo [66].

1.2.2 Interacción con la fase reforzante

En este tipo de materiales compuestos existe una longitud crítica de la fibra por debajo de la cual los esfuerzos no se transmiten de forma eficaz de la matriz a la fibra. La ecuación 1-1 relaciona la longitud crítica (l_c) con el diámetro de la fibra (d), la resistencia a la tracción de la fibra (σ_f) y la resistencia de la unión matriz-fibra (τ_c):

$$l_c = \sigma_f d / \tau_c \quad \text{ecuación 1-1}$$

Esta ecuación se puede poner de la siguiente manera para obtener la relación de aspecto crítica:

$$l_c/d = \sigma_f / \tau_c \quad \text{ecuación 1-2}$$

La relación de aspecto de la NFC debe ser por tanto superior al cociente entre la resistencia a la tracción de la fibra y la resistencia de la unión matriz-fibra (σ_f / τ_c). La relación de aspecto de la NFC así como su resistencia a la tracción son valores que no se pueden mejorar una vez que la NFC ha sido obtenida y, además, ya son elevados (ver Tabla 1-1). Por lo tanto, para conseguir que en un material compuesto reforzado con NFC ésta actúe de la forma más eficaz posible, transmitiéndose el esfuerzo de la matriz a la NFC de una forma adecuada, se debe trabajar en la mejora de la resistencia

de la unión NFC-matriz (τ_c). En este sentido, se puede trabajar sobre la NFC o la matriz. La opción de modificar la matriz no resulta apropiada debido a que es la fase mayoritaria y a que dicha modificación sólo es necesaria en la interfase NFC-matriz. Es por esto que la estrategia más adecuada para mejorar dicha interfase consiste en la modificación superficial de la NFC. Con la modificación superficial de la NFC se puede conseguir además el doble objetivo de mejorar no sólo la interfase NFC-matriz, sino también la dispersión de la NFC en el seno de la matriz, otro de los aspectos clave a tener en cuenta a la hora de obtener un material compuesto reforzado con NFC.

1.2.3 Nanocomposites. ¿Por qué utilizar un refuerzo nanométrico?

Se entiende por nanocomposite o material nanocompuesto aquel en el que al menos un componente (el refuerzo) tiene una componente dimensional en la escala nanométrica, es decir, menor de 100 nm.

Para una misma cantidad de refuerzo en un material compuesto, una reducción importante del tamaño de las partículas o fibras de refuerzo implica mayor cantidad de partículas o fibras reforzantes y lo que es más importante, aumenta enormemente la superficie de contacto entre la matriz y la fase reforzante, esto es, la interfase. Es precisamente en la interfase donde se transmite el esfuerzo de la matriz a la fibra, por lo que un aumento importante en su superficie puede mejorar las propiedades mecánicas del material compuesto. Esto se cumplirá si la interacción entre ambas fases es buena y por tanto, la transmisión del esfuerzo se realiza de forma eficaz. El efecto que supone una reducción del tamaño del refuerzo hasta la escala nanométrica fue expuesto con claridad por Vera-Agulló [67]. Para ello utilizó como ejemplo el refuerzo de una matriz con nanopartículas alúmina de 13 nm de diámetro o esferas de vidrio de 10 μm de diámetro. En la Figura 1-13 se muestra como varía la distancia entre partículas, el número de ellas y el área interfacial para el caso expuesto considerando un refuerzo del 3% en volumen y un volumen de referencia de material compuesto de 50000 μm^3 . En esta figura se observa con claridad la disminución en el número de partículas al aumentar el diámetro de las mismas, a la vez que aumenta la distancia entre ellas, quedando por lo tanto mayor volumen de matriz sin refuerzo. A su vez, también se observa una importante disminución del área interfacial.

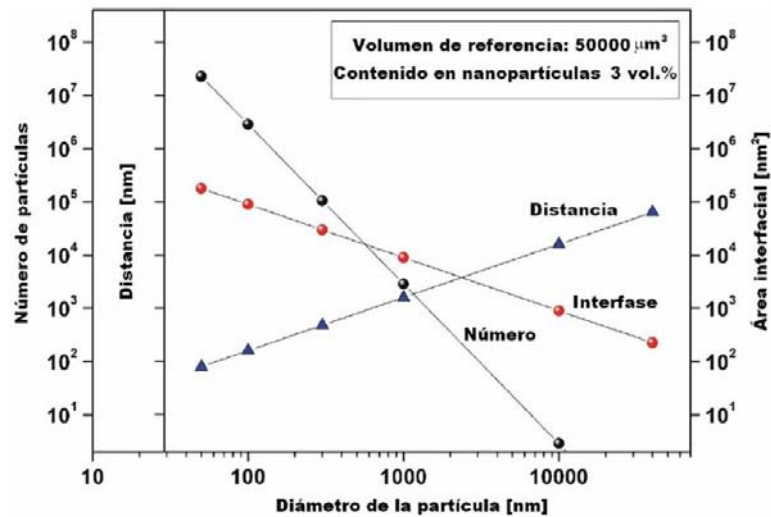


Figura 1-13. Número de partículas (círculos negros), distancia entre partículas (triángulos azules) y área de interfase (círculos rojos) en función del diámetro de las partículas embebidas en una matriz [67].

Así, es de esperar conseguir un material compuesto con propiedades mejoradas al ser reforzado con NFC siempre y cuando se consiga una buena interacción entre NFC y matriz en la interfase, como ya se ha comentado, y una buena dispersión de la NFC en el seno de la matriz.

1.2.4 Dispersión del refuerzo en la matriz

La mayor parte de las propiedades de un material compuesto requieren que se cumplan, al menos, dos requisitos para poder ser mejoradas: la unión refuerzo-matriz debe presentar una elevada resistencia y el refuerzo debe estar homogéneamente disperso en el seno de la matriz.

En los materiales compuestos reforzados con NFC, la consecución de una dispersión homogénea de la NFC en la fase matriz no resulta fácil debido a la estructura de la propia NFC, que tiende a formar aglomerados mediante fuerzas de van der Waals. Estos aglomerados pueden actuar como defectos en la matriz, facilitando la propagación de las grietas en caso de fallo mecánico. Además, la formación de aglomerados supone un refuerzo en forma de partícula, en vez del nanorrefuerzo fibrilar esperado.

Son numerosos los esfuerzos que se han realizado para obtener un material compuesto con el nanorefuerzo adecuadamente disperso [68]. La metodología habitual llevada a cabo se puede dividir en métodos físicos o químicos.

Entre los métodos físicos más utilizados se encuentran las mezclas del nanofilamento de carbono con la matriz en estado líquido mediante molinos (de rodillos, de cuchillas o de bolas), rotores, extrusoras o mezcladoras con altas velocidades o elevados tiempos de cizalla o el empleo de ultrasonidos. Las agitaciones más enérgicas suelen conducir a mejores dispersiones, pero como contrapartida puede disminuirse la relación de aspecto del nanofilamento [21, 67, 69].

Por otro lado, en los métodos químicos se puede distinguir entre aquellos en los que se forma enlace covalente con la superficie gráfica del nanofilamento de carbono (funcionalización) [49, 70-72] y aquellos en los que se hace uso de fuerzas intermoleculares, de manera que no se modifica la estructura gráfica del nanofilamento (empleo de surfactantes) [21, 67, 73].

Andrews y col. [74, 75] estudiaron la dispersión de MWCNTs mediante métodos físicos. Estos autores demostraron que la dispersión mejora al aumentar la energía aplicada a la mezcla, aunque también se demostró que se podía disminuir la relación de aspecto de los nanofilamentos de carbono [76].

Martín-Gullón y col. [51] prepararon materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzado con diferentes tipos de nanofilamentos de carbono (MWCNTs y dos tipos de NFCs). Estudiaron la dispersión del nanorrefuerzo en la matriz en función de las condiciones de mezclado mediante dos métodos diferentes. El primer método empleado [77] se basa en el uso de la luz reflejada en microscopía óptica a 500 aumentos, estudiándose por tanto la dispersión del nanorrefuerzo en la matriz en la escala micrométrica. El segundo método empleado se basa en el empleo de TEM, siendo, pues, a escala nanométrica. Estos autores observaron que la dispersión se mejora al emplear condiciones de mezclado más enérgicas al pasar de agitar la mezcla de 4000 a 7000 rpm. También confirmaron que unas condiciones de mezclado muy agresivas disminuyen la relación de aspecto de los nanofilamentos.

Los métodos empleados para analizar la dispersión se pueden dividir en métodos directos e indirectos. Los métodos directos suelen estar basados en observaciones mediante microscopía óptica, AFM, TEM o microscopía electrónica de barrido (*SEM, scanning electron microscopy*). Entre los métodos indirectos cabe destacar el empleo de medidas reológicas dinámicas [78], conductividad eléctrica

[79], permeabilidad eléctrica [80] o propiedades mecánicas [81], afectadas por el grado de dispersión del nanofilamento en la matriz. En la Figura 1-14 se muestran esquemáticamente las posibles situaciones: a) mala distribución y dispersión del nanorrefuerzo (sin conductividad); b) buena distribución y mala dispersión (sin conductividad); c) mala distribución y buena dispersión (con conductividad); d) buena distribución y buena dispersión (sin conductividad).

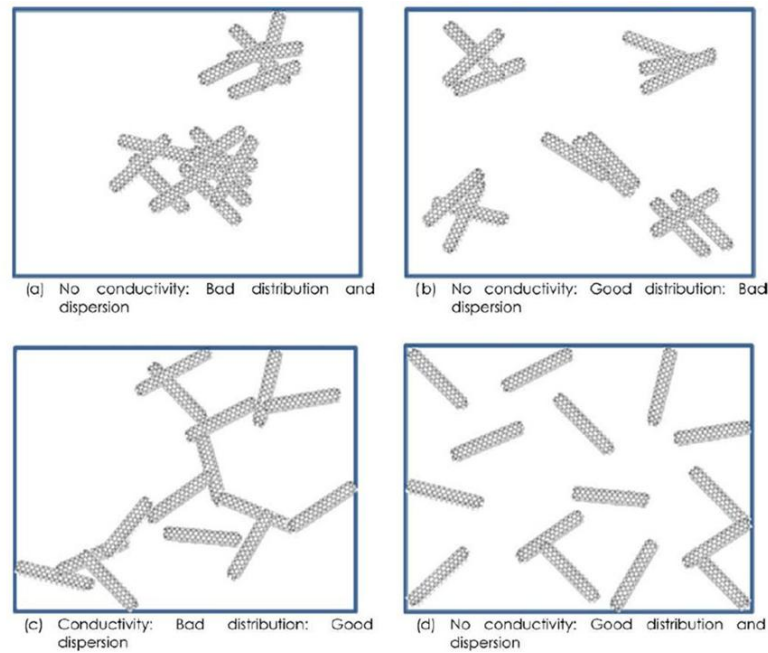


Figura 1-14. Representación esquemática de las posibles situaciones de distribución y dispersión del nanorrefuerzo en la matriz y su efecto en la conductividad eléctrica del material compuesto [34].

Una buena distribución y dispersión del nanorrefuerzo en la matriz puede resultar en un composite no conductor eléctrico si el nanorrefuerzo no se encuentra en cantidad suficiente, como puede observarse en la Figura 1-15.

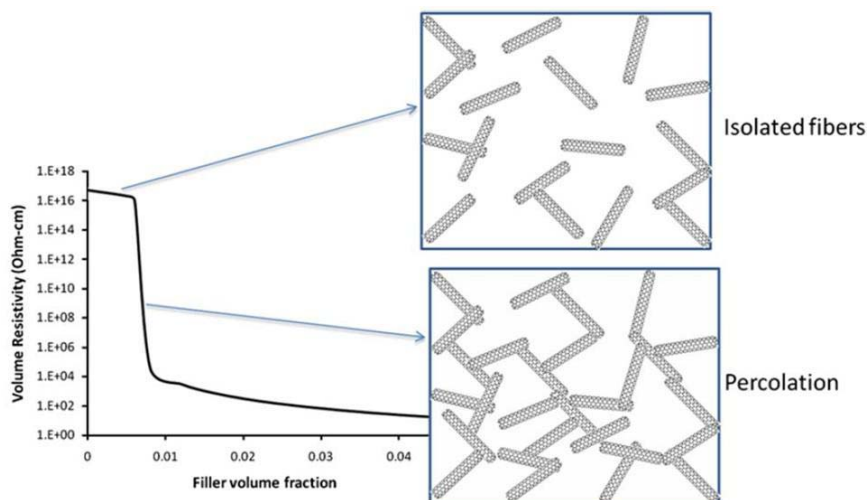


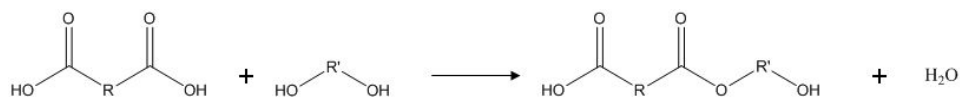
Figura 1-15. Efecto de la cantidad de nanofilamentos de carbono en las propiedades eléctricas de un material compuesto. Los nanofilamentos de carbono se suponen bien distribuidos y dispersos en el seno de la matriz [34].

Teniendo esto en cuenta, se concluye que los métodos directos para estimar la dispersión de NFCs o NTCs en una matriz son más adecuados.

1.2.5 Obtención de las resinas de poliéster insaturado

En esta tesis doctoral se ha trabajado con resina de poliéster insaturado ya que es un material ampliamente utilizado. A modo de ejemplo, baste decir que ésta es la resina con la que se produce más del 90% de los laminados comerciales [66].

Las resinas de poliéster insaturado se obtienen por reacción de esterificación entre diácidos orgánicos o anhídridos (en los que al menos una proporción de ellos deben ser insaturados) y dioles. La reacción general se puede escribir como:

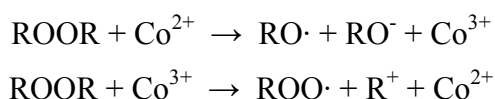


La reacción de esterificación se puede seguir produciendo entre los extremos del producto condensado formado, en los cuales se encuentra siempre un grupo alcohol en un extremo y un grupo ácido carboxílico en el otro. De esta forma, se obtienen polímeros de poliéster insaturado, donde la insaturación se encuentra generalmente en el grupo R del diácido o anhídrido.

En este punto de la reacción el material obtenido es un termoplástico, ya que el polímero se encuentra formado por una cadena lineal capaz de solidificar a temperatura ambiente, manteniéndose las cadenas unidas entre sí por fuerzas intermoleculares y no por enlace covalente. Se debe destacar que como subproducto de la reacción se obtiene agua, lo cual es indeseable puesto que puede dar lugar a porosidad o degradación del material compuesto, disminuyendo sus propiedades mecánicas. Este inconveniente se evita llevando a cabo la esterificación en una fase previa al procesado del material compuesto. Para ello se mezclan en proporciones adecuadas el diácido y el diol (aunque pueden ser mezclas complejas de diácidos y dioles) y se calientan en un recipiente para que se dé la reacción de esterificación. La reacción se mantiene hasta que se alcanza el grado de polimerización deseado y el agua se elimina en forma de vapor. El polímero obtenido (termoplástico en este punto) se mezcla con monómero de estireno, formando un líquido de consistencia densa. Aunque el monómero entrecruzador más utilizado es el estireno, también se pueden utilizar otros como vinil-tolueno, metacrilato de metilo (mejora el comportamiento a la intemperie) o dietil-ftalato (utilizado en compuestos de moldeo) [63]. La viscosidad del producto obtenido es función del grado de polimerización y de la cantidad de monómero de estireno añadido. Como es de esperar, un menor grado de polimerización así como una mayor cantidad de estireno disminuyen la viscosidad de la resina obtenida [64]. Las prestaciones de la resina están determinadas además por la elección de los componentes principales, aditivos y modificadores que pueden llevar.

Tras la obtención de la resina de poliéster insaturado diluida en estireno, la siguiente reacción que sufre la resina es la de curado. Entre estas reacciones se debe añadir y dispersar el refuerzo, ya que tras esta última reacción se obtiene el producto final. La reacción de curado se da entre las cadenas lineales y el estireno de manera que se forma una red tridimensional. Este paso se lleva a cabo durante el procesado, ya que se debe dar al material la forma deseada antes de que endurezca, debido a que este proceso es irreversible. La reacción de curado de una resina de poliéster insaturado se lleva a cabo generalmente mediante la adición de un acelerador y un iniciador. El acelerador suele ser una sal de cobalto, normalmente naftenato u octoato, añadido en pequeño porcentaje. La sal de cobalto reacciona de forma explosiva con el iniciador utilizado, un peróxido orgánico, generalmente peróxido de metil-etil-cetona (*MEKP*, *methyl-ethyl-ketone peroxide*). Se debe por tanto mezclar de manera adecuada la sal de cobalto antes de añadir el peróxido para minimizar el riesgo de

explosión. El peróxido (muchas veces llamado, de forma incorrecta, catalizador) reacciona con la sal de cobalto generando radicales libres que inician una reacción de polimerización adicional entre los dobles enlaces del grupo vinilo del estireno y los dobles enlaces de la cadena polimérica. Esta reacción de iniciación se muestra a continuación, donde se observa que el verdadero catalizador es la sal de cobalto y no el peróxido, el cual se consume.



La gran utilidad de este proceso de curado mediante radicales libres es que se evita la formación de productos de condensación indeseables, como el agua. En la Figura 1-16 se muestra el esquema de la reacción de curado, así como el entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas y el estireno mediante la reacción radicalaria. La reacción comienza con la ruptura homolítica de un doble enlace ocasionada por el radical libre (en la Figura 1-16 el enlace forma parte del polímero lineal, pero también podría ser el grupo vinilo del estireno). Esta ruptura homolítica genera otro radical libre que a su vez atacará a otro doble enlace propagándose la cadena. Nuevamente, el doble enlace atacado puede ser del grupo vinilo del monómero de estireno (Figura 1-16a) o del polímero lineal (Figura 1-16b). Esta copolimerización conduce al endurecimiento del material por entrecruzado de las cadenas y se realiza sin la eliminación de productos secundarios y sin necesidad de presiones ni temperaturas elevadas.

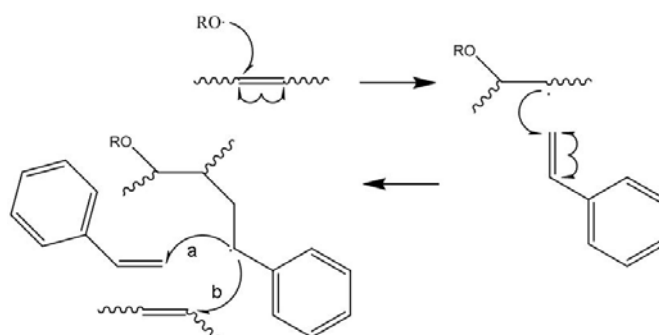


Figura 1-16. Esquema de la reacción de curado de una resina de poliéster insaturado mediante reacción radicalaria. La propagación de la cadena puede ser en cada caso atacando el radical libre al grupo vinilo del estireno (a) o a una insaturación de la cadena polimérica (b).

En este sistema de curado se suele someter al material a una etapa final de tratamiento térmico para que el curado concluya, dándose las etapas de terminación de la reacción radicalaria. Esta etapa se conoce con el nombre de post-curado.

El proceso de curado de una resina de poliéster insaturado está influido por numerosos factores: cantidad de acelerador e iniciador, temperatura del proceso [63].

1.2.6 Obtención de las resinas de viniléster

Las resinas de tipo viniléster son relativamente nuevas y se pueden considerar un tipo de resina intermedio entre las resinas de poliéster insaturado clásicas y las resinas de tipo epoxi. Estas resinas son el resultado de una poliadición de resina epoxi sobre el ácido insaturado acrílico o metacrílico [64]. Sin embargo, la reacción de curado de las resinas de tipo viniléster es análoga a la que se da en las resinas de poliéster insaturado, por lo que conceptualmente se encuentran más próximas a éstas. De manera análoga, su obtención se puede dividir en dos etapas. En la primera, de condensación, se hace reaccionar el grupo epoxi con un ácido orgánico insaturado (Figura 1-17) donde se muestra la reacción entre el éter diglicídilico del bisfenol A y el ácido metacrílico.



Figura 1-17. Esquema de reacción entre el éter diglicídilico del bisfenol A y el ácido metacrílico, dando lugar a una estructura típica de una resina de viniléster [64].

Una vez que se obtiene la estructura base de la resina estervinílica, el proceso es análogo al de las resinas de poliéster insaturado clásicas. Esta estructura se diluye en monómero de estireno, generalmente conteniendo la mezcla final una cantidad de

estireno comprendida entre el 30 y el 40% en peso. Se añade una sal de cobalto y se entrecruza mediante un peróxido orgánico, un iniciador de radicales libres.

1.2.7 Procesado del material compuesto

El procesado ha sido ampliamente estudiado y se conocen multitud de procesos para la obtención de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras, los más importantes a nivel industrial. Se debe escoger uno u otro en función del tipo de matriz polimérica, de refuerzo y de la geometría de la pieza final que se desee obtener, debiéndose elegir cada uno de estos parámetros cuidadosamente atendiendo a la aplicación final a la que esté destinada la pieza. Entre varios de los procesos existentes están aquellos que se pueden diferenciar en función de si se llevan a cabo en molde abierto o cerrado. Entre los procesos en molde abierto cabe distinguir el moldeo por contacto a mano (*“Hand lay up”*), preimpregnado (*“Prepreg”*), colocación automática de fibras (*“Automated fiber placement”*), enrollamiento filamentario (*“Filament winding”*), proyección simultánea (*“Spray up”*) o centrifugación. Entre los procesos en molde cerrado cabe destacar la putrusión, la prensa o el moldeo por transferencia de resina (*RTM, “resin transfer molding”*).

Los métodos comentados tienen en muchos casos multitud de variantes y una descripción breve de ellos se encuentra fuera de los objetivos de esta tesis doctoral. Además, se encuentran ampliamente discutidos en la bibliografía [21, 64, 66, 67, 82].

Hay que tener en cuenta que es en el procesado donde se debe prestar especial atención para satisfacer ciertos requerimientos de un material compuesto de matriz termoestable reforzado con NFC [81]. Así, se debe dispersar la NFC en la matriz lo mejor posible intentando no reducir en exceso la relación de aspecto de los nanofilamentos [76]. Otros aspectos a tener en cuenta es que la superficie de la NFC se moje correctamente o evitar la formación de burbujas (o asegurarse de su eliminación), ya que si permanecen en la pieza final pueden ser el origen de fractura catastrófica en caso de esfuerzo mecánico.

Son varias las acciones que se pueden llevar a cabo en este sentido: agitar enérgicamente la mezclas, aplicar ultrasonidos, emplear calandras, predispersar la fase reforzante en un disolvente el que el polímero se disuelva, etc.

Las técnicas comúnmente empleadas son procesado en solución, mezclado en fundido o polimerización in situ [62, 83].

El método del procesado en solución es seguramente el más empleado ya que se facilita enormemente la dispersión de los nanofilamentos de carbono (predispersión). Así, se predispersan los nanofilamentos de carbono en un disolvente adecuado mediante el uso de agitación energética o ultrasonidos. Una vez que se ha conseguido un buen grado de dispersión, se añade a la mezcla el polímero, generalmente previamente mezclado en el mismo disolvente. A continuación, antes del curado, se suele evaporar el disolvente empleado. En la evaporación del disolvente puede ocurrir, sobre todo si ésta es lenta, que los nanofilamentos de carbono predispersados se agreguen de nuevo formando aglomerados debido a las fuerzas de van der Waals. Para minimizar este problema se puede mantener la suspensión en un substrato rotatorio durante la evaporación (“*spin-casting*”) o añadida gota a gota sobre un substrato caliente [62]. Otra posibilidad es la coagulación. Se vierte la dispersión (mezcla de los nanofilamentos de carbono dispersos en el polímero y en el disolvente) sobre un disolvente en el cual el polímero es inmiscible, de manera que las cadenas del polímero precipitan atrapando entre ellas los nanofilamentos de carbono ya dispersos, sin dejar tiempo para que se aglomeren de nuevo [62].

Así, por ejemplo Ma y col. [84] y Youn y col. [85] prepararon materiales compuestos de matriz epoxi reforzada con NTC, predispersando en primer lugar los NTCs en etanol mediante agitación mecánica y ultrasonidos. Sobre esta dispersión de NTCs añadieron la resina epoxi y realizaron un tratamiento a vacío para eliminar el disolvente. El conformado y curado de las piezas lo realizaron en un molde. Hoa y col. [86] realizaron un tratamiento muy similar.

Tanoglu y col. [87] dispersaron NTCs con resina de poliéster insaturado mediante el uso de calandras de tres rodillos y ultrasonidos. El incremento en las propiedades mecánicas se atribuyó a una mejor dispersión con el uso de calandras que utilizando ultrasonidos o agitación mecánica. El mismo resultado lo obtuvo Gojny y col. [88].

Respecto al uso de agitación mecánica, en el apartado 1.2.4 ya se han comentado los trabajos de Andrews y col. [74, 75], en los que concluyeron que una agitación más energética mejora la dispersión, pero disminuye la relación de aspecto de los NTCs, por lo que se debe trabajar en una situación de compromiso [76].

1.2.8 Materiales compuestos de matriz cerámica o vítrea

Los materiales cerámicos o vítreos son muy resistentes y térmicamente estables, pero inherentemente frágiles, lo cual supone siempre una gran desventaja. Debido a las extraordinarias propiedades mecánicas de NTCs y NFCs, el refuerzo de estas matrices con nanofilamentos de carbono resulta enormemente atractivo. Además, cabe esperar que no sólo se incremente la resistencia del material compuesto de matriz cerámica o vítrea, sino que también pueden ser mejoradas otras propiedades como la conductividad eléctrica o térmica, el coeficiente de expansión térmica o la resistencia al choque térmico [89-92].

La obtención de los materiales compuestos de matriz cerámica o vítrea reforzados con NTCs o NFCs se encuentra con los requerimientos habituales sobre la dispersión del nanorrefuerzo y la correcta interacción nanorrefuerzo-matriz. En este caso la interfase debe tener una fortaleza intermedia para que se produzca la transferencia de carga entre la matriz y el nanorrefuerzo de forma correcta a la vez que se maximice la energía involucrada en el proceso de separación del nanofilamento de carbono de la matriz. Por otro lado, debido a que es habitual que el procesado del material requiera elevadas temperaturas, nos encontramos un problema añadido: la posible degradación de los NTCs o NFCs durante el proceso de densificación [93-95]. En este sentido son varios los recubrimientos que se pueden realizar de modo que se proteja el nanofilamento de carbono a la vez que se puede mejorar la interacción con la matriz. Algunos de estos recubrimientos protectores se comentan más adelante, en el apartado 1.3.5.

El procesado de este tipo de materiales se puede llevar a cabo mediante la obtención directa de los nanofilamentos de carbono por CVD [96-98], la mezcla de precursores en polvo [95, 99], en suspensión coloidal [100], mediante el método sol-gel [90, 91], por deposición electroforética [101] o mediante técnicas avanzadas de consolidación como SPS (*SPS*, “*spark plasma sintering*”) [102, 103]. Precisamente, el uso del SPS para densificar estos materiales surge como respuesta a la degradación de los NTCs o NFCs durante el proceso de densificación convencional, ya que mediante SPS se pueden alcanzar temperaturas muy elevadas en muy poco tiempo, lo que minimiza el daño que sufren los nanofilamentos de carbono.

Ning y col. [95] obtuvieron composites de matriz vítrea reforzados con NTCs dispersando los NTCs y el polvo de vidrio en etanol mediante agitación magnética y

ultrasonidos. Después se secó y tamizó el polvo obtenido y, finalmente, se sinterizó por prensado en caliente. Los materiales con un 5% en volumen de NTCs presentaron importantes mejoras en las propiedades mecánicas. Estos mismos autores [100] prepararon composites de matriz vítrea reforzados con NTCs mediante el proceso sol-gel, sinterizando nuevamente el material mediante prensado en caliente. En este caso observaron una importante mejora en las propiedades mecánicas del composite y aumento tanto de la conductividad térmica como el coeficiente de difusión térmica [92].

Mazo y col. [99] obtuvieron composites de matriz vítrea reforzados con NFC. En este caso se predispersaron los materiales precursores mediante agitación mecánica con el empleo de un dispersante. La mezcla se secó y calcinó para eliminar el disolvente y el dispersante respectivamente. A continuación se tamizó y con el polvo resultante se prepararon pastillas por prensado uniaxial. Estas piezas “en verde” se sinterizaron en atmósfera de N_2 a diferentes temperaturas y tiempos. Estos autores observaron que la NFC promueve la cristalización de la fase vítrea. La temperatura a la cual la fase cristalina puede ser observada disminuye al aumentar la cantidad de NFC incorporada. Se observó en todos los casos la degradación de la NFC, perdiéndose en el proceso en torno a un 1% de carbono en peso independientemente de la cantidad de NFC incorporada, lo que se relaciona con la presencia de defectos en la propia NFC. En la degradación de la NFC se producen gases, los cuales generan porosidad en el material final, llegando estos a espumar salvo que la cantidad de NFC sea muy elevada, lo que permite que los gases encuentren una vía de escape del material. Esta degradación de la NFC se produce a pesar de haberse realizado la sinterización en atmósfera inerte, por lo que la degradación debe ser promovida por los grupos boroxol o silanol, ya que la reacción entre la matriz vítrea y el nanorrefuerzo de carbono no debe ser descartada, como también han sugerido otros autores [89]. Mazo y col. no realizaron medidas de las propiedades mecánicas de los composites obtenidos, pero observaron mediante FE-SEM marcas de “*pull out*” y que algunas grietas de la matriz vítrea se detienen al toparse con un nanofilamento de carbono.

1.3 Modificación superficial y/o estructural de NFC

Después de describir de forma la estructura y los diferentes métodos de obtención de NFC/NTC, así como los materiales compuestos que se pueden preparar con tales nanomateriales, ahora se describirán los tratamientos necesarios a realizar a dichos materiales con el fin de purificarlos, funcionalizarlos o modificarlos superficialmente para mejorar las propiedades de dichos composites.

1.3.1 Purificación

Durante el crecimiento de NFCs se puede formar sobre su superficie una capa de compuestos secundarios de hidrocarburos poliaromáticos (*PAHs*, *polycyclic aromatic hydrocarbons*), muchos de los cuales son cancerígenos. Esta capa de PAHs, extremadamente hidrófoba, puede tener otros inconvenientes si, por ejemplo, se desea utilizar el material como refuerzo en matrices poliméricas. Para eliminar los PAHs depositados sobre la superficie del material, se somete éste a un tratamiento térmico de unos 500 °C en atmósfera neutra, de manera que se eliminan la práctica totalidad de estos compuestos volátiles y semivolátiles [21, 104]. Otra forma de eliminar este tipo de impurezas es la oxidación selectiva, aprovechando la diferente reactividad entre el carbono amorfo y el grafitico, mediante aire, CO₂ o H₂O₂ [105, 106].

Otra de las impurezas más habituales que nos encontramos en este tipo de materiales son partículas metálicas provenientes del catalizador empleado en la síntesis [107-109]. Hay diferentes métodos para purificar estos materiales, métodos basados en la oxidación selectiva por medio de gases [105, 106, 110], de ácidos [111, 112], filtración [113, 114] o procesos cromatográficos [115, 116]. El tratamiento con ácidos puede llegar a degradar la estructura de forma considerable, disminuyendo la relación de aspecto de este tipo de nanofilamentos.

1.3.2 Grafitización

La grafitización es un proceso mediante el cual se aumenta la proporción de carbono grafitico en el material. Para ello se lleva a cabo un tratamiento térmico desde 1500 °C a 3000 °C en atmósfera inerte. Durante este proceso se elimina el carbono

amorfo, se eliminan también las partículas inorgánicas de catalizador y grupos funcionales u otras impurezas y la estructura aumenta su cristalinidad. En la Figura 1-18 se muestra la evolución de los planos de grafeno en una estructura típica de una pared de una NFC [67, 117-119]. Mediante la grafitización se mejora la conductividad térmica y eléctrica debido a la reducción o incluso ausencia de defectos estructurales.

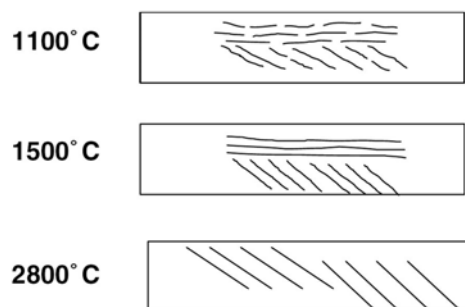


Figura 1-18. Esquema de la estructura de NFC en diferentes etapas de grafitización, representándose en cada caso una sección de la pared cilíndrica [117].

1.3.3 Activación química

El proceso de activación química se lleva a cabo mediante KOH o NaOH en caliente. Unas condiciones de reacción tan agresivas suponen un aumento en la porosidad del material carbonoso, se degradan las capas de grafeno, pudiéndose llegar a la fractura total de algunos nanofilamentos de carbono. Además, los iones K^+ o Na^+ se pueden intercalar entre las capas de grafeno y se pueden eliminar las partículas metálicas de catalizador. Mediante este proceso se mejoran las propiedades de estos materiales para su aplicación en almacenamiento de hidrógeno, debido a la alta porosidad conseguida y al alta área superficial [120, 121].

1.3.4 Funcionalización

Como ya se ha comentado con anterioridad, la estructura de estos materiales hace que se encuentren comúnmente formando aglomerados, lo cual limita mucho sus potenciales aplicaciones. Una de las opciones para afrontar este problema es la funcionalización para así mejorar su dispersión en diferentes medios y/o su interacción con matrices, generalmente poliméricas, entre otras [122]. La funcionalización de estos materiales se puede llevar a cabo mediante interacciones

intermoleculares, generalmente de tipo π - π , con surfactantes [73] o polímeros [123], por ejemplo. Otra de las opciones es la funcionalización covalente [20, 124-126] mediante reactivos adecuados para reaccionar con los átomos de carbono sp^2 o a través de los grupos funcionales existentes sobre la superficie de la NFC (ver Figura 1-7 y Figura 1-8). Como ya se ha comentado en el apartado 1.3.1, el proceso de eliminación del catalizador metálico con ácidos como nítrico o sulfúrico genera grupos oxigenados tipo ácidos carboxílicos. Estos ácidos carboxílicos superficiales pueden reaccionar con cloruro de tionilo dando el correspondiente derivado de ácido el cual reacciona con alcoholes o aminas, formándose grupos éster o amida respectivamente. Otra interesante posibilidad es la funcionalización con agentes de acoplamiento de tipo silano [127], siendo un proceso en el que se reduce enormemente el número de pasos necesarios.

1.3.5 Recubrimientos

La diferencia entre funcionalización y recubrimiento es, en ocasiones, arbitraria. Así, por ejemplo, si la NFC se trata con un agente de acoplamiento tipo silano, si la cantidad de agente de acoplamiento incorporada es pequeña, de modo que no recubre toda la superficie, hablaremos de funcionalización. Sin embargo, si la cantidad de agente de acoplamiento incorporado es elevada pudiendo llegar a policondensar y formar capas que recubren la superficie de la NFC, en este caso sería más correcto hablar de recubrimiento.

De forma análoga a lo comentado en la funcionalización, en la adhesión del recubrimiento sobre la superficie del sustrato de carbono se distinguen las componentes físicas de las químicas. Hoffman y col. [128] expusieron este aspecto con claridad en un trabajo en el que recubrieron fibra de carbono con sílice.

Uno de los objetivos principales de los recubrimientos sobre NFC es la protección frente a la oxidación a elevada temperatura. Tanto NTC como NFC se degradan en presencia de oxígeno a partir de unos 450 °C, por lo que si se desea preparar materiales compuestos reforzados con NFC de matriz vítrea, cerámica o metálica, el procesado a altas temperaturas degradará a las NFC. En este caso se requiere un recubrimiento protector para mantener sus buenas prestaciones a elevadas temperaturas [129].

Son varios los mecanismos de protección propuestos en la literatura científica, como el bloqueo de los centros activos en la superficie del material de carbono, o bien la neutralización de partículas catalíticas presentes en la superficie de carbono o, por último, la formación de una capa vítrea que actúa como barrera frente a la entrada y difusión de oxígeno en la estructura de carbono [128, 130].

Desde hace más de dos décadas se sabe que la sílice puede proteger fibras de SiC frente a la oxidación [131]. Han sido múltiples los recubrimientos cerámicos o vítreos que se han efectuado sobre diferentes materiales de carbono [132], entre los que caben destacar aquellos realizados con SiO₂ [128, 133-138], SiC [135, 139-143] o SiOC [136, 138, 144, 145].

1.4 Recubrimiento de NFC mediante el proceso sol-gel

Algunos de los recubrimientos anteriormente comentados se obtienen mediante el proceso sol-gel. Para no aumentar innecesariamente la extensión de esta introducción, la química del proceso sol-gel no será tratada aquí, recogiendo de forma breve en el anexo II. Solamente es preciso comentar que los recubrimientos más adecuados son aquellos en los que se llevan a cabo con estructuras lineales de polisiloxano. Éstas se obtienen al realizar la hidrólisis en medio ácido, ya que así la hidrólisis es rápida en comparación con la condensación [146].

1.4.1 Métodos para obtener el recubrimiento

Son varios los métodos que se llevan tiempo utilizando para obtener recubrimientos de sílice, siendo los más comunes “*dip-coating*” y “*spin-coating*” [147], los cuales se explican en el anexo II. Estos métodos tienen una limitación: sólo pueden ser recubiertos substratos a partir de cierto tamaño y, en algunos casos, además, con cierta geometría. Esta limitación implica que substratos nanométricos (NTCs o NFCs) no pueden ser recubiertos por lo que el recubrimiento se debe realizar en disolución en la que los reactivos (alcóxidos) estén en contacto con las NFC o NTC. En esta disolución primeramente se hidrolizan los alcóxidos y antes de que policondensen se incorporan las NFC o los NTC para que se depositen sobre su superficie los polímeros formados.

En el caso de materiales de tamaño micrométrico utilizando el proceso “*dip-coating*”, Hoffman y col. [128] recubrieron diferentes substratos de carbono con sílice, Deslandes y Sabir [133] recubrieron fibra de carbono con sílice mejorando su resistencia a la oxidación a elevada temperatura, Chen y Li [134] recubrieron fibra de carbono y grafito con sílice utilizando tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OEt})_4$) y SiCl_4 . Manocha y Manocha [148] recubrieron materiales compuestos carbono-carbono con sílice y zircón (ZrSiO_4) o con TEOS aumentando la resistencia a la oxidación.

Para materiales nanométricos, Yang y col. [149] recubrieron MWCNTs con sílice mediante la siguiente ruta sintética. Primero se realiza la oxidación de los MWCNTs con H_2SO_4 y HNO_3 [150], después se añade TEOS y se deja que reaccione a temperatura ambiente, se filtra y se seca, obteniéndose por fin los MWCNTs recubiertos de sílice. De esta forma el recubrimiento de sílice puede ser controlado ajustando la concentración de TEOS. Xie y col. [151] recubrieron MWCNTs siguiendo la misma ruta sintética. Con los MWCNTs recubiertos de sílice así obtenidos prepararon composites de resina epoxi reforzados con un 0.5 y un 1.0% en peso, obteniéndose mejoras en la conductividad térmica del 51 y el 76% respectivamente. En la Figura 1-19 se muestra de forma esquemática esta ruta.

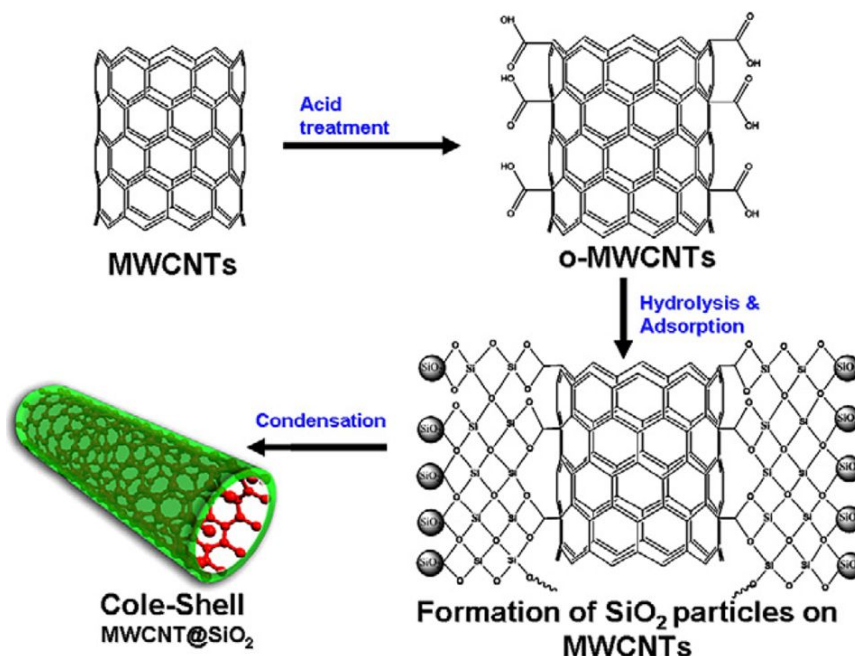


Figura 1-19. Representación esquemática de la ruta sintética más habitual para obtener recubrimientos de sílice sobre nanofilamentos de carbono [151].

Algunos autores han seguido un procedimiento similar, pero utilizando surfactantes [152] o electrolitos [153], para promover la adhesión de la capa de sílice a la superficie del nanofilamento de carbono. Así Barron y col. [152] recubrieron SWCNTs con sílice (“*fumed silica*”), luego se filtró a vacío y parte de este filtrado se añadió a una suspensión de SWCNTs con dodecilsulfato sódico (*SDS, sodium dodecyl sulfate*) o bromuro de dodeciltrimetil amonio (*DTAB, dodecyl trimethyl ammonium bromide*). Se obtuvieron así SWCNTs recubiertos con sílice en etanol. Seeger y col. [153] recubrieron MWCNTs con sílice utilizando la química sol-gel. Primero dispersaron mediante ultrasonidos los MWCNTs en medio acuoso con polietilemina (*PEI, polyelectrolite polyethylemine*), se eliminó el PEI en exceso. De forma separada se formó el sol con TEOS, agua (pH 6) y etanol y se mezcló con la disolución de MWCNTs en un baño de ultrasonidos. Por último, se lavó con etanol y se centrifugó y se trató a elevada temperatura. Mediante un segundo procedimiento los MWCNTs se mantuvieron en agitación en ultrasonidos y se añadió TEOS, finalmente se filtró y el sólido obtenido se pirolizó en atmosfera de Ar a 1000 °C durante 4h, para consolidar el recubrimiento de sílice. Mediante TEM se pudo observar el recubrimiento de sílice obtenido a elevada temperatura, pero resultó ser incompleto y se degradaba con el tiempo.

1.5 Funcionalización con agentes de acoplamiento de tipo silano

1.5.1 Introducción

La utilización de los agentes de acoplamiento en la industria de los materiales compuestos surgió a mediados del siglo pasado. Hacia 1940 se comenzaron a utilizar materiales de matriz polimérica reforzados con fibra de vidrio. Pronto se observó que la resistencia específica de estos materiales compuestos era superior a la del acero. Sin embargo, el comportamiento de estos materiales empeoraba después de haber estado expuestos a la humedad ambiental durante cierto tiempo. Fue entonces cuando se hizo evidente que en la interfase entre dos materiales tan diferentes como un polímero orgánico y una fibra mineral no se forma un enlace suficientemente resistente a la acción del agua [154]. De esta forma, en esa misma década surgió la idea de utilizar una molécula con doble funcionalidad, capaz de unirse químicamente tanto a la matriz

orgánica como a la fibra mineral. La estructura de los agentes de acoplamiento de tipo silano responde a esta necesidad de doble funcionalidad. De esta forma se empezaron a utilizar los agentes de acoplamiento como promotores de adhesión [155-157].

1.5.2 Estructura

Los agentes de acoplamiento de tipo silano responden a una estructura general del tipo X_3SiY , donde X es un grupo hidrolizable (cloruro o grupo alcóxido) mientras que Y es un grupo organofuncional no hidrolizable, el cual le da la funcionalidad específica al agente de acoplamiento. Generalmente se prefiere utilizar alquiltrialcxisilanos frente a alquiltriclorsilanos, ya que son más fáciles de manejar y se evita la formación de HCl [158].

Los alquiltrialcxisilanos puede sufrir reacción de hidrólisis, generándose grupos silanol, los cuales pueden reaccionar mediante una simple reacción de condensación con los grupos silanol presentes en la superficie de la fibra de vidrio o grupos oxigenados de la superficie de la NFC [154, 155, 159, 160]. De esta manera el agente de acoplamiento puede quedar anclado sobre la superficie del sustrato que se utilizará como refuerzo, quedando libre el grupo no hidrolizable (R'), el cual puede interaccionar con la matriz. En 1962 Plueddemann y col. [161] estudiaron el efecto de unos cien silanos diferentes como recubrimiento sobre fibra de vidrio. En general, observaron que la eficacia del agente de acoplamiento de tipo silano depende fundamentalmente de la reactividad entre el grupo no hidrolizable y la resina a reforzar.

1.5.3 Hidrólisis y condensación

Las reacciones de hidrólisis y condensación que pueden sufrir este tipo de moléculas son análogas a las que se describen en el anexo II, con la particularidad de que los agentes de acoplamiento de tipo silano tienen en su estructura un grupo no hidrolizable (el que confiere la reactividad característica al silano) que limita la autocondensación de este tipo de moléculas. Los grupos hidrolizables más habituales son metóxido y etóxido, al igual que sucede con los alcóxidos. Esto es debido a

que tanto el metanol como el etanol son buenos grupos salientes y por lo tanto la reacción de hidrólisis se ve favorecida.

De forma análoga a lo que sucede con los alcoxisilanos, una vez que hay cierto número de grupos silanol formados mediante la reacción de hidrólisis, puede darse de forma simultánea la reacción de condensación entre ellos, dando lugar a enlaces siloxano y liberándose agua en el proceso [162].

En la bibliografía se encuentran numerosos estudios acerca de la hidrólisis de diferentes agentes de acoplamiento de tipo silano [155, 158, 162].

Belgacem y col. [157] estudiaron la cinética de la hidrólisis y condensación de γ -metacriloxipropiltrimetoxi silano (MPS), γ -mercaptopropiltrimetoxi silano (MTS), octiltriethoxi silano (OTS) y γ -aminopropiltriethoxi silano (APS). Dicho estudio se realizó a pH ácido, neutro y básico. En condiciones neutras la hidrólisis resultó ser muy lenta para todos los silanos estudiados excepto para el APS. En condiciones básicas observaron un importante aumento de la velocidad de hidrólisis, pero de manera simultánea se dan las reacciones de condensación, de manera que se obtienen redes tridimensionales de silanos, lo cual es desfavorable para la obtención de recubrimientos. Finalmente, en condiciones ácidas, la velocidad de hidrólisis se incrementó sin que ello supusiera un aumento simultáneo de la velocidad de condensación. La estabilidad de los silanoles formados en medio ácido suponen unas condiciones más favorables para la formación de recubrimientos que puedan incrementar la interacción entre la fibra y la matriz. Estos autores estudiaron también el efecto de la concentración de silano y la temperatura de reacción. Respecto a la concentración de silano, concluyeron que con un 10% de silano en solución se maximiza la hidrólisis sin favorecer la autocondensación. Respecto a la temperatura, observaron que un incremento de ésta favorece la reacción de condensación, pero no tiene efecto sobre la reacción de hidrólisis.

Resultados similares han sido obtenidos por Peña-Alonso y col. [162] para el APS, o por Shih y Koenig [163] para el VTS (vinil silano) y MPS o por Naviroj y col. [164] para el APS, VTS y MPS.

1.5.4 Enlace con la superficie del refuerzo

Velasco-Santos y col. [165] funcionalizaron MWCNTs con MTS. Se demostró mediante espectroscopía Raman que la silanización no altera la cristalinidad de la estructura gráfica de los NTCs, ya que la relación de intensidad entre las bandas D (1328 cm^{-1}) y G (1576 cm^{-1}) no se modifica (Figura 1-20).

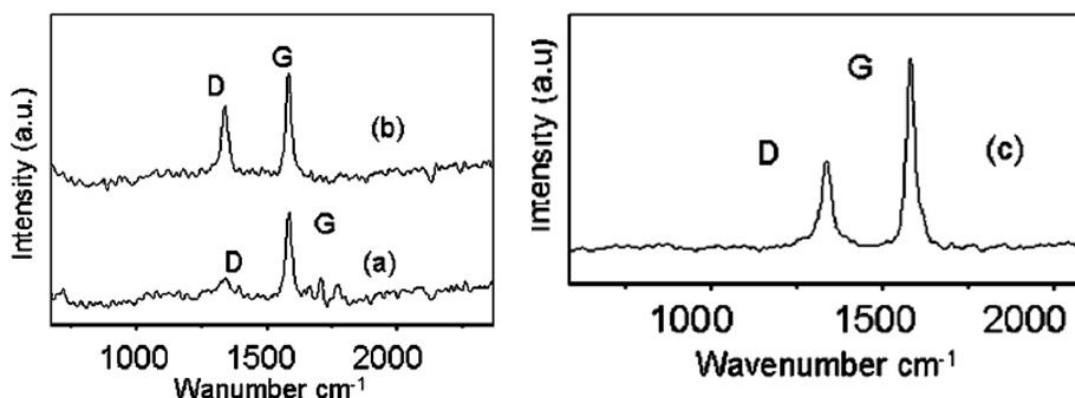


Figura 1-20. Espectros Raman de los MWCNTs sin tratar (a), oxidados (b) y oxidados y posteriormente silanizados con MTS (c) [165].

Mediante FTIR observaron bandas de absorción a 798 y 956 cm^{-1} asignadas a los enlaces Si-OH (Figura 1-21). En el espectro de los MWCNTs silanizados no se observó la banda centrada a 815 cm^{-1} asignada a la tensión del enlace Si-OMe, lo cual se atribuye a la hidrólisis del silano y reacción con los grupos oxigenados presentes en la superficie de los MWCNTs. También se observaron a 1310 y 1340 cm^{-1} las bandas asignadas al grupo propilo del MTS.

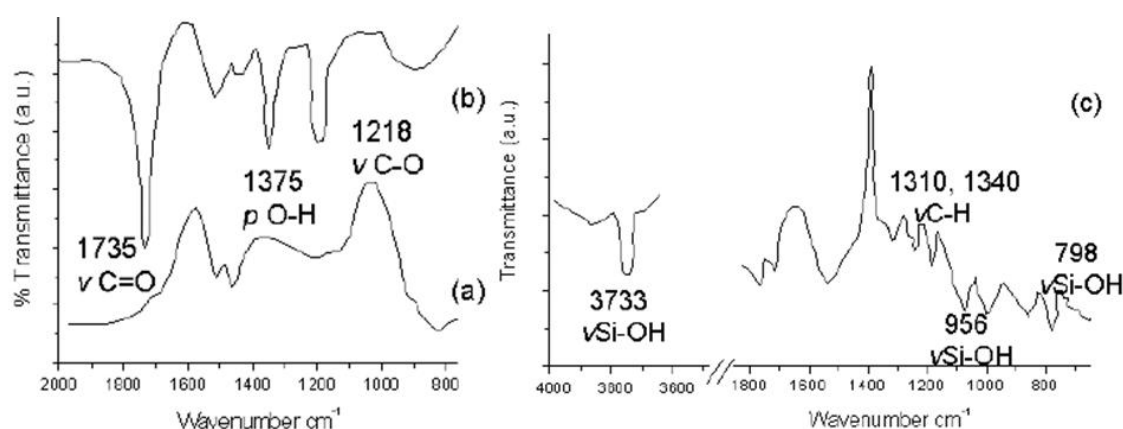


Figura 1-21. Espectros FTIR de MWCNTs originales (a), oxidados (b) y oxidados y posteriormente silanizados con MTS (c) [165].

Por último, la presencia del silano fue demostrada al observar la señal del Si mediante espectroscopía de energía dispersiva (*EDS, energy dispersion spectroscopy*) y el importante aumento de la cantidad de Si detectada por análisis elemental. En la Figura 1-22 se muestra el esquema de reacción que propusieron estos autores.

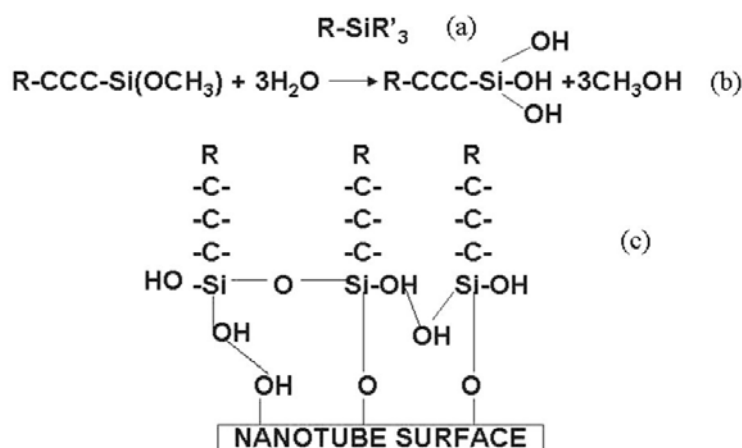


Figura 1-22. Esquema de la secuencia de reacciones en el proceso de silanización de la superficie de un NTC propuesto por Velasco-Santos y col. [165], donde se observa la estructura del agente de acoplamiento de tipo silano sin hidrolizar (a), la reacción de hidrólisis (b) y la estructura propuesta del silano hidrolizado y condensado tanto consigo mismo como con la superficie del NTC previamente oxidado (c).

Bag y col. [166] funcionalizaron MWCNTs con MPS. Mediante espectroscopía FTIR (Figura 1-23) observaron nuevas bandas a 1090 y 1620 cm^{-1} , asignadas a los enlaces Si-O y C=C respectivamente, las bandas asignadas al grupo propilo a 1310 y 1340 cm^{-1} y al enlace Si-OH a 798 y 960 cm^{-1} . También observaron las bandas centradas 1740 y 1150 cm^{-1} asignadas a los enlaces C=O y C-O del MPS.

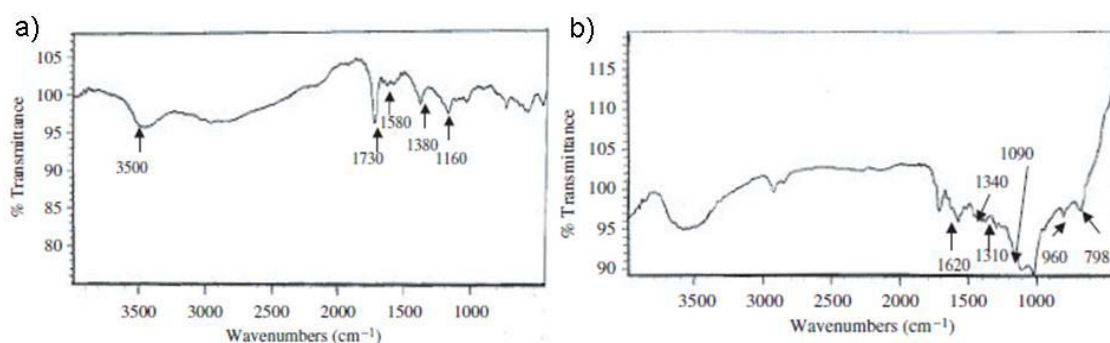


Figura 1-23. Espectros FTIR de MWCNTs oxidados (a) y oxidados y posteriormente silanizados con MPS [166].

Por último, demostraron la presencia de Si en los MWCNTs silanizados mediante EDS (Figura 1-24).

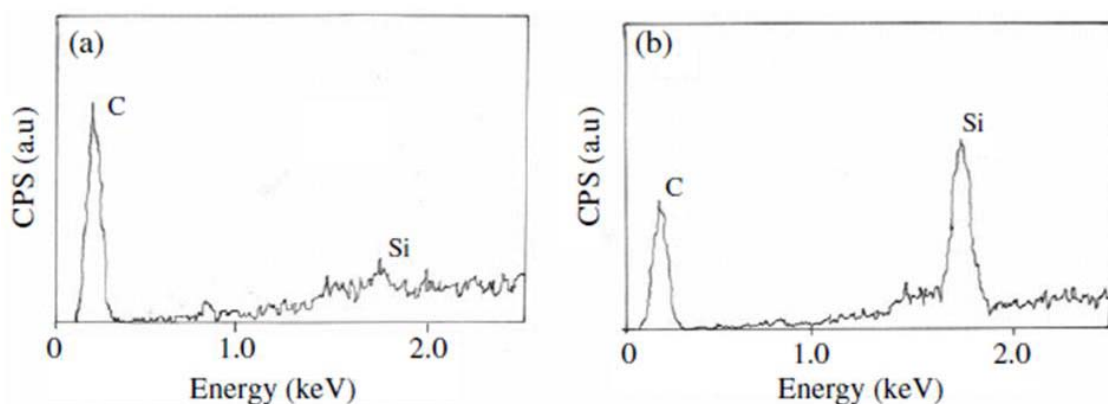


Figura 1-24. Espectros EDS de MWCNTs oxidados (a) y oxidados y posteriormente silanizados con MPS [166].

Ma y col. [160] funcionalizaron MWCNTs con γ -glicidoxipropiltrimetoxi silano (GLYMO). Estos autores demostraron la reacción de condensación entre los grupos silanos y los grupos alcohol de los MWCNTs mediante espectroscopía FTIR (Figura 1-25), ya que observaron la disminución de las bandas centradas a 3410 y 1384 cm^{-1} asignadas a los grupos OH de la superficie de los MWCNTs. Además observaron la presencia de bandas a 2914 y 2848 cm^{-1} , asignadas a la tensión de los grupos metileno del GLYMO, y a 793 cm^{-1} , debida a la presencia del grupo epoxi.

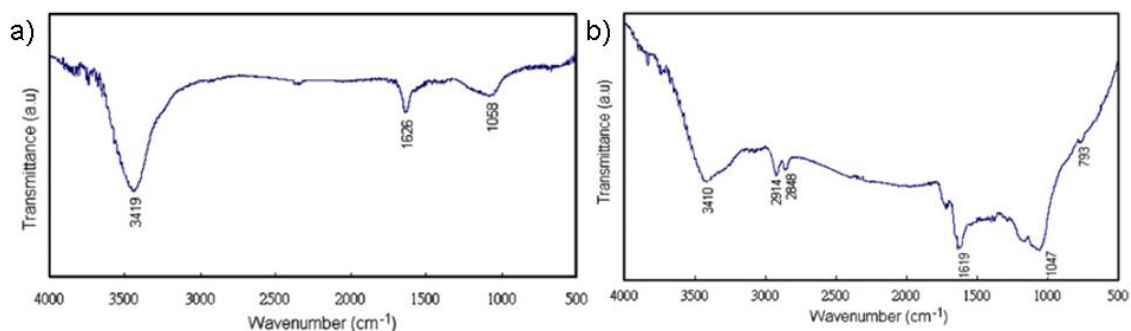


Figura 1-25. Espectros FTIR de MWCNTs sin tratar (a) y silanizados con GLYMO (b) [160].

Ma y col. observaron los MWCNTs silanizados mediante TEM y confirmaron la presencia de Si en dicho recubrimiento mediante EDS, ya que el Si fue detectado en el recubrimiento externo y no en el interior del MWCNT (Figura 1-26).

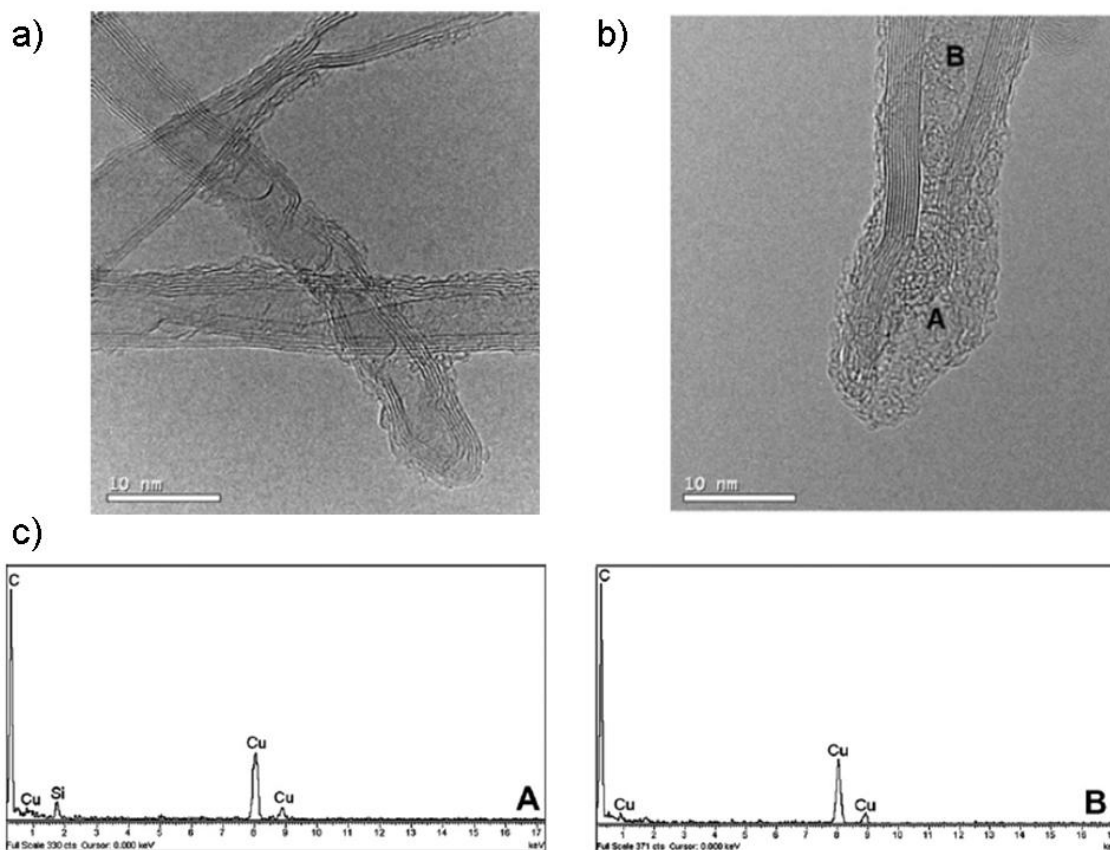


Figura 1-26. Imágenes obtenidas por TEM de los MWCNTs sin tratar (a) y silanizados con GLYMO (b). Se realiza además el espectro EDS en las zonas señaladas como A y B (c) [160].

También realizaron análisis mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) de Si 2p, obteniéndose una banda que se resuelve en dos picos tras su deconvolución, encontrándose éstos a 103.3 y 101.6 eV, los cuales se asignan con los enlaces Si-O-Si y Si-O-MWCNT respectivamente, demostrándose la unión covalente del silano con la superficie de los MWCNTs (Figura 1-27).

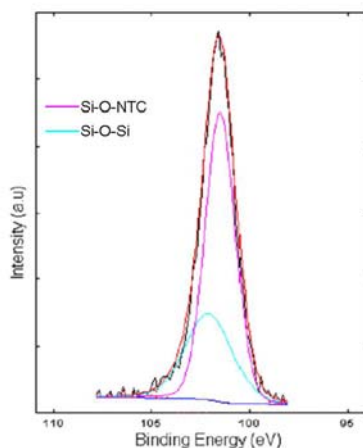


Figura 1-27. Espectro XPS de Si 2p de los MWCNTs silanizados con GLYMO [160].

Por último, Ma y col. observaron una mejora en la estabilidad de la suspensión en etanol de los MWCNTs tras los diferentes tratamientos, alcanzándose una gran estabilidad en suspensión de los MWCNTs silanizados (Figura 1-28).

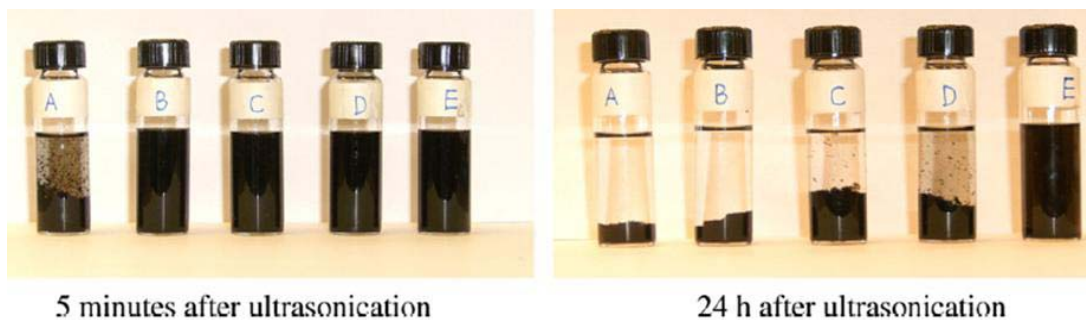


Figura 1-28. Estabilidad de las suspensiones de MWCNTs en etanol tras diferentes tratamientos (A: sin tratamiento; B: molienda y sonicación; C: oxidación con UV/O_3 (MWCNTs-COOH); D: reducción con $LiAlH_4$ (MWCNTs-OH); E: silanizado (MWCNTs-GLYMO) [160].

Palencia y col. [155, 159] estudiaron la incorporación de diferentes agentes de acoplamiento de tipo silano (APS, aminopropiltrimetoxi silano (AMMO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxi silano (DAMO) y GLYMO) sobre la superficie de NFC. Utilizando el método de Boehm demostraron la presencia de grupos oxigenados (carboxilo, lactona, fenol y carbonilo) sobre la superficie de la NFC. Debido a la presencia de grupos carboxilo e hidroxilo decidieron realizar la silanización en un único paso, evitando la etapa de oxidación. Así, estudiaron las condiciones experimentales de incorporación de APS sobre la superficie de la NFC. Las condiciones de hidrólisis se mantuvieron constantes (hidrólisis en agua, a pH natural y agitación vigorosa durante 1h) variando el tiempo de contacto entre el silano hidrolizado y el substrato y la temperatura del proceso. Estos autores realizaron el cálculo de la cantidad de silano incorporado a partir de la pérdida que se observa en el ATG a menor temperatura que la que se corresponde con la degradación de la NFC. Las diferentes cantidades de silano incorporadas llevaron a concluir que la cantidad de silano incorporada depende tanto del tipo de silano como de su concentración inicial en la solución con la que se trata la NFC. Estos autores también observaron que los silanos incorporados sobre la superficie de la NFC recubren algunos de sus poros de manera que el área BET disminuye. Respecto a las condiciones de reacción, se llegó a la conclusión de que la incorporación del silano sobre la superficie de la NFC es muy rápida, dándose en tan sólo un minuto. Posteriormente se alcanza un equilibrio entre el silano adsorbido y el que queda en suspensión. Por otro lado, no observaron

influencia alguna de la temperatura de reacción entre 25 y 45 °C. Esto implica que las condiciones de incorporación se pueden simplificar enormemente trabajando a temperatura ambiente con tiempos de incorporación de tan sólo un minuto. Estos autores realizaron la incorporación de dichos silanos sobre la superficie de la NFC en las condiciones citadas y demostraron su presencia mediante FTIR además del enlace químico con la superficie de la NFC mediante XPS [155, 159]. Estos autores realizaron los espectros FTIR mediante la técnica de reflectancia total atenuada (*FTIR-ATR, Fourier transform infrared spectroscopy-attenuated total reflection*) y trabajaron con espectros diferencia, ya que así se puede magnificar la señal FTIR del recubrimiento (Figura 1-29).

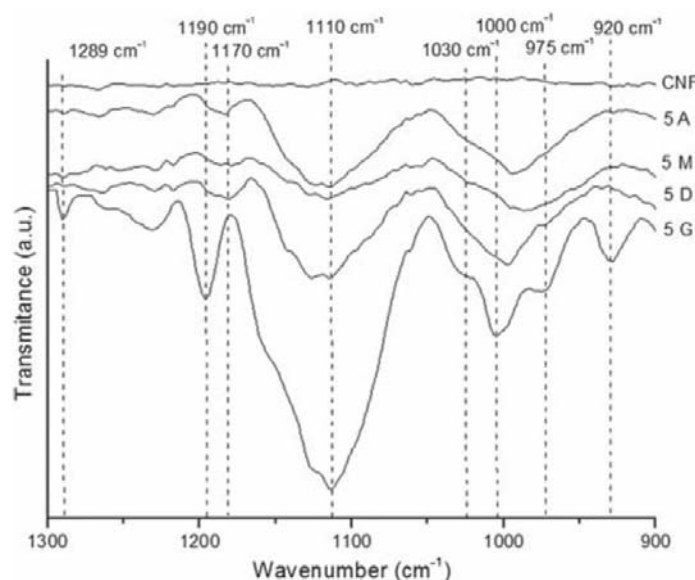


Figura 1-29. Espectros diferencia FTIR-ATR de NFC recubierta con la máxima cantidad empleada de diferentes silanos (A: APS; M; AMMO; D: DAMO; G: GLYMO) [159].

Entre 990 y 1010 cm^{-1} observaron una banda asignada a los enlaces Si-OH, lo que indica que no todos los grupos silanol generados en la hidrólisis de los silanos polimerizan para dar grupos siloxano. A 1110 y 1030 cm^{-1} observaron una banda y un hombro respectivamente que se asignan a la presencia de enlaces Si-O-Si, lo que indica que la polimerización de los grupos silanol, aunque de forma incompleta, ha tenido lugar. La banda de 1110 cm^{-1} en el GLYMO muestra gran intensidad, lo que implica un mayor grado de polimerización para este silano. A 1170-1190 cm^{-1} observaron una banda que se asigna a la vibración del grupo metileno de las estructuras Si-CH₂-R. Esta banda se observa a 1190 cm^{-1} para el GLYMO y a 1170 cm^{-1} en el resto de silanos estudiados. También fueron observadas a 975, 1256 y 1290

cm^{-1} bandas que se relacionan con la presencia del grupo epoxi en el GLYMO y a 1522 y 1258 cm^{-1} bandas que se asignan al grupo amino presente en APS, AMMO y DAMO. Por último, mediante XPS se obtiene el espectro correspondiente con las energías de ligadura del Si 2p, el cual se deconvoluciona obteniéndose dos picos a 102.4 y 103.5 eV, los cuales se asignan a los enlaces Si-O-NFC y Si-O-Si respectivamente (Figura 1-30).

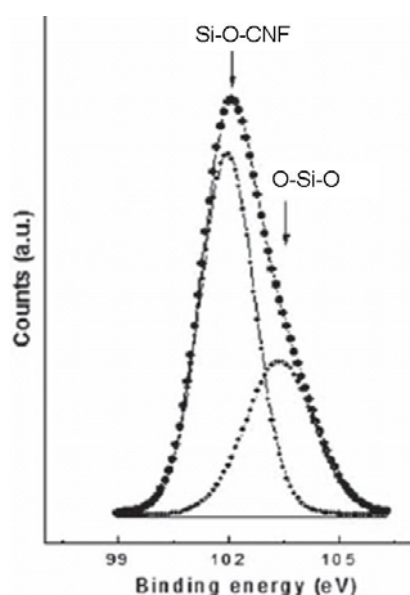


Figura 1-30. Espectro XPS de Si 2p de NFC recubierta de DAMO [159].

La relación de intensidades entre estos picos permite a Palencia y col. observar la diferente tendencia a la polimerización de cada uno de los silanos estudiados. Además, se observa que en todos los casos el pico más intenso es el centrado a 102.4 eV, asignado al enlace Si-O-NFC, lo que indica que la reacción de condensación entre los grupos oxigenados de la superficie de la NFC y los grupos silanol predomina frente a la reacción de policondensación de los silanos entre sí. Se debe tener en cuenta que estos espectros se realizaron sobre las muestras de NFC con una cantidad de silano moderada, el 2% en peso respecto a la NFC, habiéndose obtenido éstas a partir de unas soluciones acuosas diluidas, en las que el silano se encuentra en un 0.1% en peso. Estos resultados son de enorme importancia ya que demuestran que el silano se encuentra, en las citadas condiciones, mayoritariamente quimisorbido (formando enlace covalente con la superficie de la NFC). La otra posibilidad es que el silano se encuentre fisisorbido, esto es, unido a la superficie de la NFC mediante

fuerzas intermoleculares, mucho más débiles que los enlaces covalentes. La manera en la que se encuentra adsorbido el silano sobre la superficie del nanofilamento carbonoso es de vital importancia ya que afecta de forma decisiva a la efectividad de la interfase y, por lo tanto, a las propiedades finales del material compuesto. Los silanos quimisorbidos, si interaccionan de forma adecuada con la matriz, generan una interfase robusta en la cual se transmite el esfuerzo mecánico de forma efectiva de la matriz al refuerzo. Sin embargo, los silanos fisisorbidos pueden actuar como lubricantes de la interfase [155], debilitándola por tanto. La diferente fortaleza del enlace que une el silano al sustrato explica que los silanos fisisorbidos se puedan extraer de la superficie del sustrato con agua o disolventes anhidros a temperatura ambiente, mientras que en dichas condiciones el silano quimisorbido permanece sobre el sustrato.

1.5.5 Enlace con la matriz

Como ya se ha comentado, la elección de un silano u otro depende del tipo de matriz que se desee reforzar. Se debe elegir un silano que presente en su grupo no hidrolizable alguna funcionalidad que pueda reaccionar con la matriz en la reacción de curado (resinas termoestables) o al menos que pueda interaccionar con la misma (resinas termoplásticas). De este modo, Palencia y col. demostraron [81, 155] que la incorporación de agentes de acoplamiento de tipo silano con funcionalidades amino o epoxi sobre la superficie de NFC mejora las propiedades mecánicas de los composites de resina epoxi así reforzados. Se debe recordar que la reacción de curado de una resina epoxi se basa en la reacción entre los grupos epoxi y amino [64]. Siguiendo el mismo razonamiento, para mejorar la interfase entre el refuerzo y una matriz de resina de poliéster insaturado o viniléster, se debe elegir un agente de acoplamiento de tipo silano que presente en su grupo no hidrolizable un grupo alqueno capaz de copolimerizar con la matriz en la reacción de curado. Algunos de los agentes de acoplamiento de tipo silano que cumplen esta condición son MPS y VTS, en los cuales hay un grupo carbonilo α - β insaturado y un grupo vinilo respectivamente.

Diversas teorías han sido propuestas para tratar de explicar los resultados obtenidos por diferentes autores pero ninguna es capaz de explicar todas las observaciones experimentales de forma independiente, si bien todas ellas son

complementarias [167-169]. A continuación se explican brevemente las diversas teorías, centrándonos sobre todo en la teoría del enlace químico y la de las redes interpenetrantes, ya que éstas son las dos teorías más aceptadas en la comunidad científica [155, 170].

a) Teoría del enlace químico

El agente de acoplamiento de tipo silano más adecuado para reforzar una matriz polimérica será aquel que mejor copolimerice con la misma, es decir que forme un enlace químico con ella [155, 169-172]. La reacción de condensación se da entre los silanoles del agente de acoplamiento y los grupos hidroxilo superficiales del sustrato, mientras que la reacción del agente de acoplamiento con la matriz se basa en la reacción del grupo orgánico no hidrolizable con dicha matriz. Sin embargo se ha comprobado que no siempre el recubrimiento con una monocapa de silano implica las mejores propiedades mecánicas del material compuesto, sino que a veces resulta más apropiado un recubrimiento de mayor espesor [173]. Para poder explicar estas observaciones se desarrolló la teoría de las redes o esqueletos interpenetrantes.

b) Teoría de las redes interpenetrantes

Por definición, una red o esqueleto polimérico interpenetrante es una combinación de dos o más especies poliméricas en las que al menos uno polimeriza en presencia de otro polímero y se entrecruza con éste. En este caso, el silano hidrolizado y, en mayor o menor medida autocondensado, se puede considerar un polímero. La interpenetración puede darse mediante dos mecanismos diferentes [170]:

- Penetración de la matriz polimérica en las capas de silano quimisorbidas sobre el sustrato de refuerzo.
- Migración de las moléculas de silano fisisorbido a la matriz.

De esta forma, durante el proceso de curado de la matriz termoestable, el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas puede darse de manera que se entrecrucen también con las cadenas del agente de acoplamiento de tipo silano [174]. Esto implica que es el silano quimisorbido el responsable del refuerzo, mientras que, el silano fisisorbido puede resultar contraproducente, actuando como lubricante de la interfase [175].

Son varios los trabajos que han encontrado evidencias que soportan la teoría de la red interpenetrante [167, 168, 175]. Mediante diferentes técnicas, entre ellas la espectroscopía FTIR, demostraron la penetración de las cadenas de la resina en la red formada por silano hidrolizado. Esta interpenetración se da por difusión y se ve afectada por la cantidad y grado de hidrólisis del silano, ya que estos factores determinan la rigidez o movilidad de la interfase.

A pesar de que estas dos teorías complementarias son las más aceptadas, existen otras teorías como la de la capa deformable, la de la mojabilidad superficial, la de la capa comprimida o la de la hidrólisis reversible del enlace, sobre las cuales se puede encontrar más información en la bibliografía [171].

1.5.6 Orientación del agente de acoplamiento sobre el refuerzo

Otro factor clave en la mejora de la interfase refuerzo-matriz mediante agente de acoplamiento de tipo silano es la orientación del silano. Esta orientación depende de la concentración y el tipo de silano o del pH del medio.

Plueddemann y Stark [176] observaron que los silanos pueden ser neutros o no iónicos, catiónicos, aniónicos y zwitteriónicos (catiónicos y aniónicos al mismo tiempo). Así pues, dependiendo del pH del medio el silano se puede orientar de distintas formas sobre la superficie del sólido.

Palencia y col. [159] realizaron una discusión detallada acerca de la orientación de diferentes silanos sobre la superficie de NFC [155] tratadas a pH natural. Se emplearon tres agentes de acoplamiento con funcionalidad amino, dos monofuncionales (APS y AMMO) y uno bifuncional (DAMO) además de otro con funcionalidad epoxi (GLYMO). En la Figura 1-31 se muestran los espectros FTIR-ATR obtenidos.

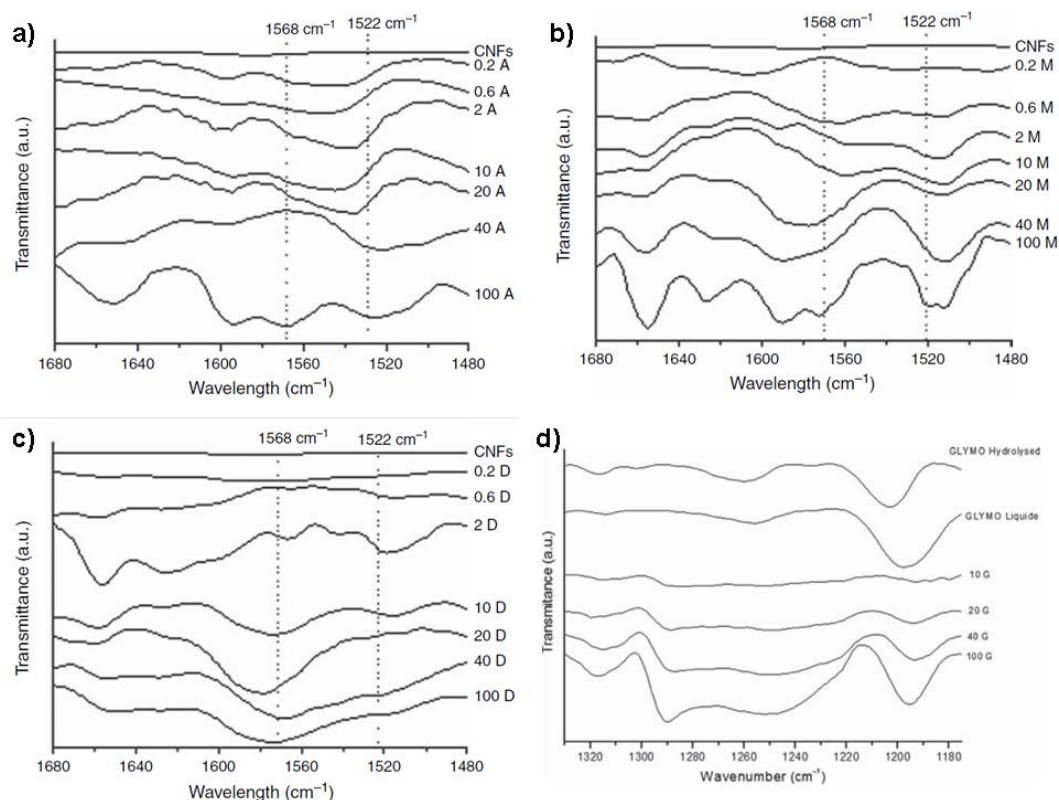


Figura 1-31. Espectros diferencia obtenidos mediante FTIR-ATR de NFC recubierta con diferentes silanos, correspondiéndose en cada caso el espectro inferior con una mayor cantidad de silano incorporada (A: APS; M: AMMO; D: DAMO; G: GLYMO) [159].

A partir de estos espectros FTIR-ATR se dedujo la evolución de las bandas a 1522 y 1568 cm^{-1} , las cuales se asignan con el grupo amino libre o formando enlace de hidrógeno con los grupos hidroxilo de la superficie de la NFC, respectivamente. De forma análoga se estudió la orientación relativa del GLYMO a partir de la posición e intensidad relativa de las bandas centradas a 1256 y 1290 cm^{-1} , las cuales se asignan con el grupo epoxi formando enlace de hidrógeno o libre, respectivamente. Se deduce así, a partir de los espectros FTIR-ATR, que tanto APS como AMMO se disponen sobre la superficie de la NFC con algunos de sus grupos amino interaccionando con la superficie de la NFC mientras que otros permanecen libres. Sin embargo, el silano bifuncional DAMO se dispone preferentemente de forma horizontal. Por último, el GLYMO tiende a adoptar una disposición horizontal si la cantidad incorporada es baja mientras que si se incorpora una cantidad elevada se observan grupos epoxi libres, esto es, aumenta la cantidad de moléculas que adoptan una disposición vertical respecto a la superficie de la NFC. En la Figura 1-32 se muestra esquemáticamente la orientación relativa de estos silanos respecto a la superficie de la NFC para incorporaciones elevadas de silano.

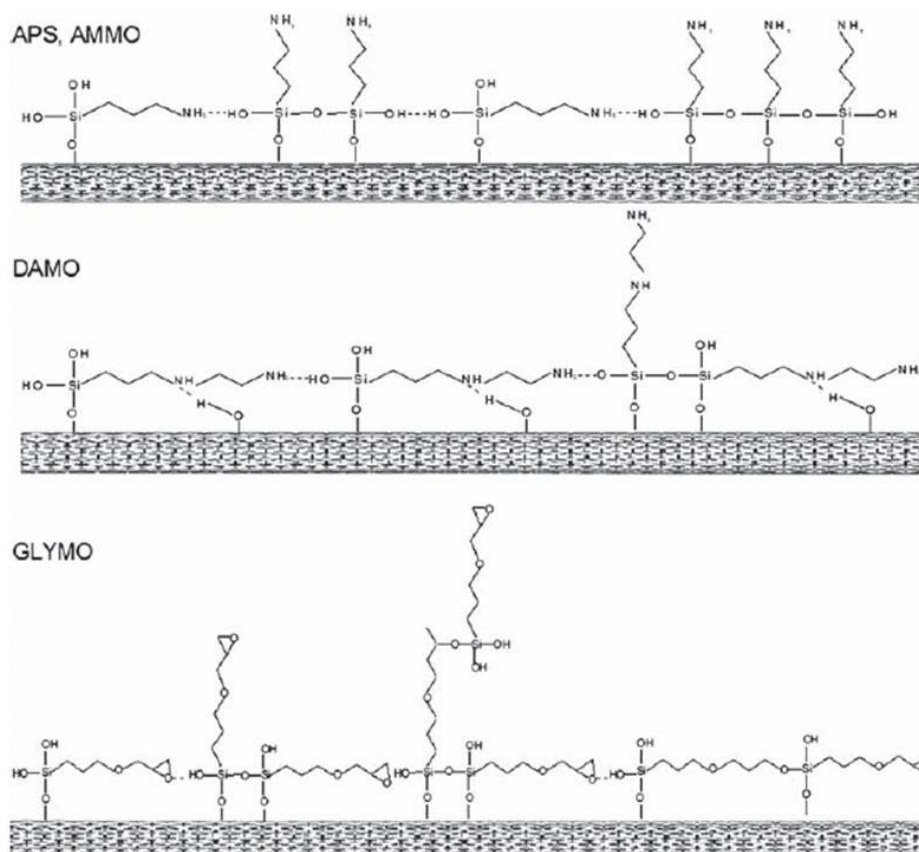


Figura 1-32. Aproximación esquemática a la orientación que presentan APS, AMMO, DAMO y GLYMO respecto a la superficie de la NFC para cantidades elevadas incorporadas [155, 159].

Con anterioridad Miller e Ishida [177] estudiaron la orientación de MPS sobre arcilla y óxido de plomo (II) utilizando espectroscopía FTIR. En la Figura 1-33 se muestran los espectros obtenidos. La banda de absorción asociada al enlace $\text{C}=\text{O}$ del MPS se encuentra a 1720 cm^{-1} en el MPS puro y sin hidrolizar, mientras que esta banda se desplaza a menor número de onda (1700 cm^{-1}) si este grupo se encuentra formando enlace de hidrógeno. En las muestras con elevada cantidad MPS se observan ambas bandas, mientras que para pequeñas cantidades de MPS sólo se observa la banda centrada a menor número de onda. Así pues, se puede deducir que las primeras moléculas de MPS se incorporan adoptando una disposición horizontal respecto a la superficie del substrato, pero una vez que el substrato ha sido recubierto con una capa de silano, las nuevas moléculas de MPS que se incorporan no interaccionan con la superficie del substrato mediante el grupo $\text{C}=\text{O}$, adoptando una disposición vertical.

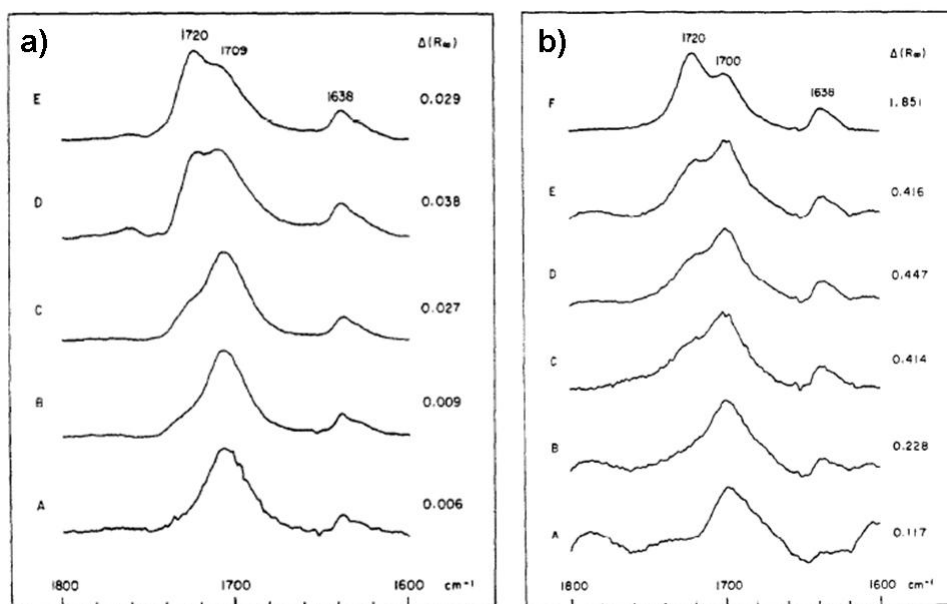


Figura 1-33. Espectros FTIR obtenidos mediante reflectancia difusa (DRIFT, diffuse reflectance infrared spectroscopy) de un recubierto de MPS sobre óxido de plomo (II) (a) o sobre arcilla (b) (A, B, C... se corresponden con cantidades crecientes de MPS incorporado) [177].

Rodríguez y col. [178] recubrieron micropartículas de pizarra con diferentes concentraciones de MPS y a diferente temperatura. En la Figura 1-34 se muestran los espectros obtenidos. Estos autores observaron las bandas del MPS centradas a 1720 y 1700 cm⁻¹, bandas asignadas al grupo C=O libre o formando enlace de hidrógeno, respectivamente. Las conclusiones fueron similares a las anteriores de Miller e Ishida [177], es decir existe una disposición preferentemente horizontal respecto a la superficie del sustrato si la cantidad de silano incorporada es pequeña y vertical si es elevada.

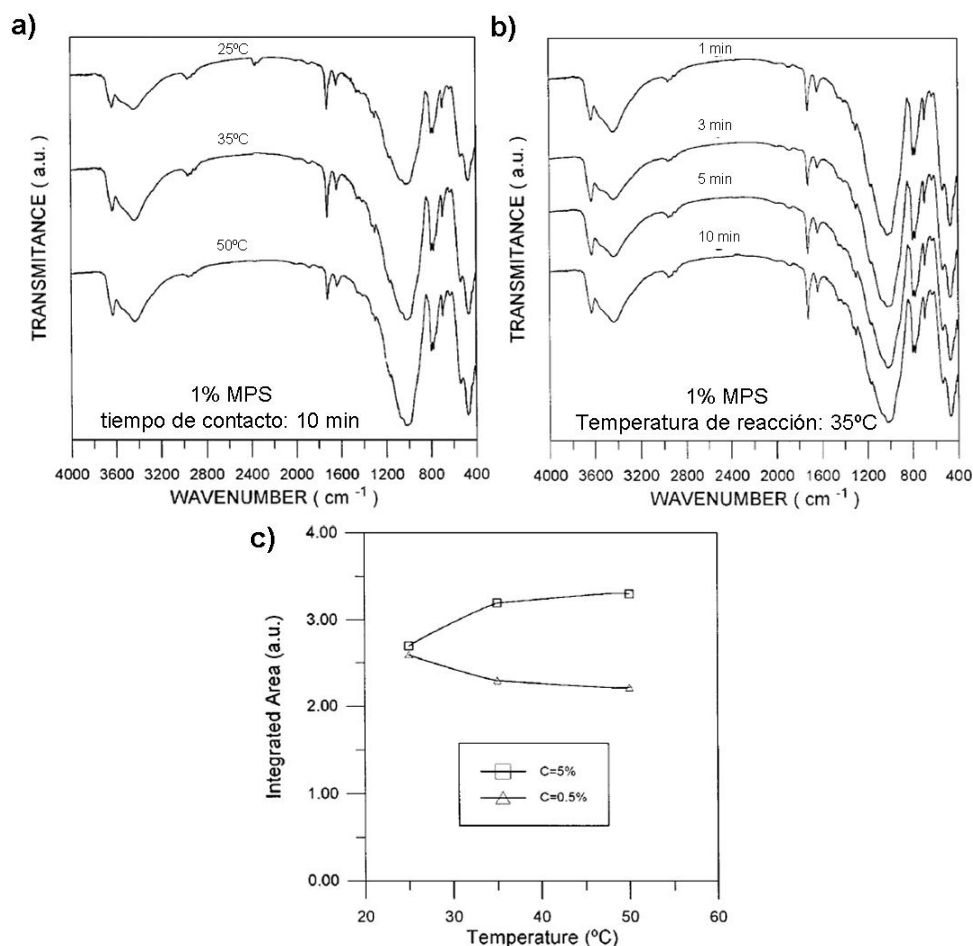


Figura 1-34. Espectros FTIR de pizarra recubierta de MPS, dándose la reacción a diferente temperatura (a) o tiempo de contacto (b). Se muestra también la relación de área integrada 1720/1700 para la mínima y máxima concentración de MPS empleada (c) [178].

1.5.7 Formación de un recubrimiento de agente de acoplamiento sobre el refuerzo

Estos trabajos de Palencia y col. [155, 159] demuestran lo útil y versátil que puede ser la espectroscopía FTIR en el análisis de estos recubrimientos en cuanto a la determinación de la orientación relativa que adoptan estas moléculas. Sin embargo, la técnica ATR permite caracterizar la propia capa de sílice que se forma a partir de la polimerización de los silanos ya que al incidir la radiación infrarroja con un ángulo de incidencia oblicuo se pueden distinguir los diferentes modos ópticos longitudinales (*LO*, *longitudinal optical mode*) además de los transversales (*TO*, *transversal optical mode*). Debido al carácter transversal de la radiación electromagnética, mediante la espectroscopía FTIR sólo los modos TO pueden ser detectados. Sin embargo, la técnica ATR, debido a la incidencia con un cierto ángulo (ángulo de Berreman) [179, 180] permite detectar los modos LO y TO como se muestra en la Figura 1-35 [181].

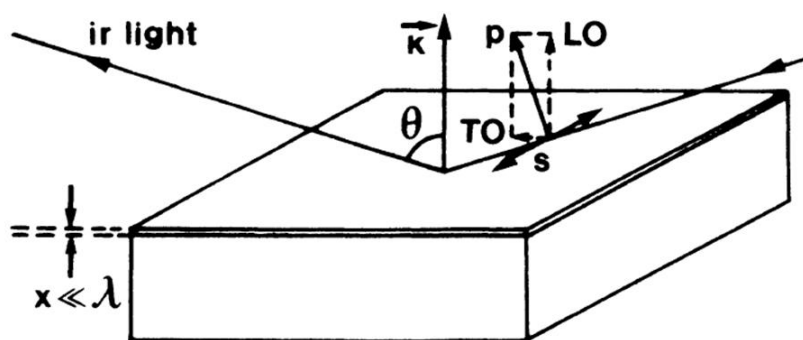


Figura 1-35. Componentes perpendicular (s) y paralela (p) de la radiación infrarroja incidente con un ángulo oblicuo respecto a la superficie de la muestra (el vector K de la onda del fonón es perpendicular a la superficie de la muestra) [181].

Almeida, Guiton y Pantano [182] demostraron la aplicación de este efecto no sólo para capas finas sino para materiales masivos. Además, Almeida demostró que la separación que experimentan los modos TO y LO depende del ángulo de incidencia y de la frecuencia a la que se encuentre el modo TO en el espectro FTIR convencional a transmisión con ángulo normal de incidencia. Así, la separación de los modos TO y LO aumenta si el ángulo oblicuo del haz incidente es mayor respecto al normal y, además, estos cambios son mayores a frecuencias más altas. En la Figura 1-36 se muestran los diferentes espectros infrarrojo obtenidos de sílice vítrea con diferentes ángulos de incidencia respecto al ángulo normal (perpendicular a la superficie de la muestra) [181].

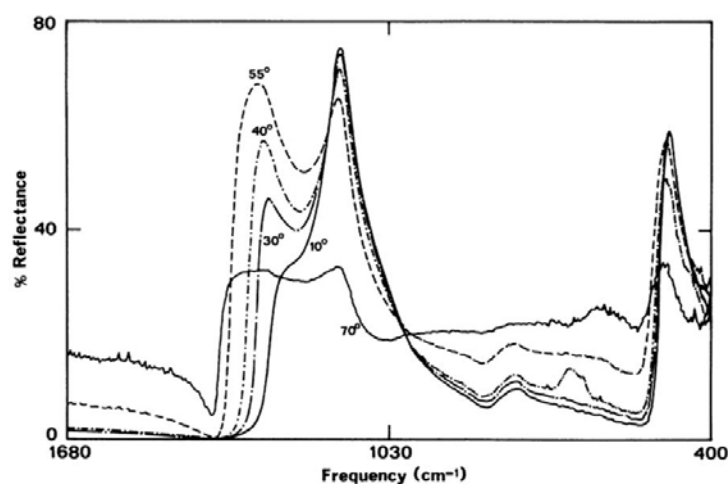


Figura 1-36. Espectros infrarrojo de sílice vítrea obtenidos a reflexión con diferentes ángulos de incidencia de la radiación infrarroja respecto a la normal [181].

Como puede observarse en la Figura 1-37, el espectro infrarrojo de la sílice vítrea obtenido a transmisión muestra un aspecto diferente, especialmente en el intervalo espectral comprendido entre 1000 y 1300 cm^{-1} .

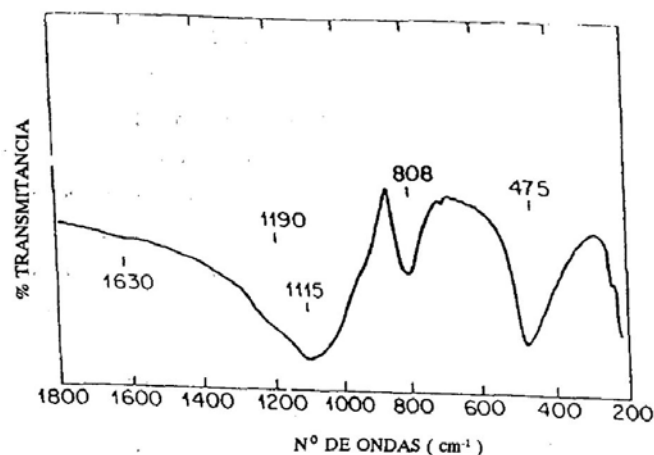


Figura 1-37. Espectro FTIR de sílice vítrea obtenido a transmisión con un ángulo de incidencia normal [183].

En la Tabla 1-5 se muestran las bandas principales que se encuentran en el espectro FTIR a transmisión de un vidrio de sílice [183].

Tabla 1-5. Frecuencia y asignación de las bandas principales correspondientes a la sílice vítrea [183].

Posición banda (cm^{-1})	Asignación
475 (f)	Flexión de enlace O-Si-O
550-600 (d, a)	Defecto estructural
797 (m)	Tensión simétrica Si-O-Si
960 (f)	Tensión OH en grupos Si-OH no puentes
1060 (mf)	Tensión asimétrica Si-O-Si (modo TO)
1190 (h)	Tensión asimétrica Si-O-Si (modo LO)

Donde mf = muy fuerte; f = fuerte; m = media; d = débil; a = ancha; h = hombro

En el año 2003 Innocenzi [180] publicó una revisión completa acerca de los diferentes modos vibracionales de la sílice que se detectan por espectroscopía FTIR, en un esfuerzo por unificar la diferente nomenclatura empleada. En la Tabla 1-6 se muestra la asignación realizada por este autor en términos de modos longitudinales y transversales.

Tabla 1-6. Modos vibracionales observables en el espectro infrarrojo de la sílice si el haz incidente tiene un ángulo de incidencia oblicuo [180].

Posición banda (cm^{-1})	Asignación
457	TO_1
507	LO_1
810	TO_2
820	LO_2
1070	TO_3
1170	LO_4
1200	TO_4
1250	LO_3

A continuación se muestran espectros FTIR de una capa de sílice sobre Si obtenidos por Lange y Windbracke [184] con un ángulo oblicuo de incidencia de 30° en donde se indican las bandas correspondientes a los modos LO_3 , TO_3 , LO_4 y TO_4 (Figura 1-38).

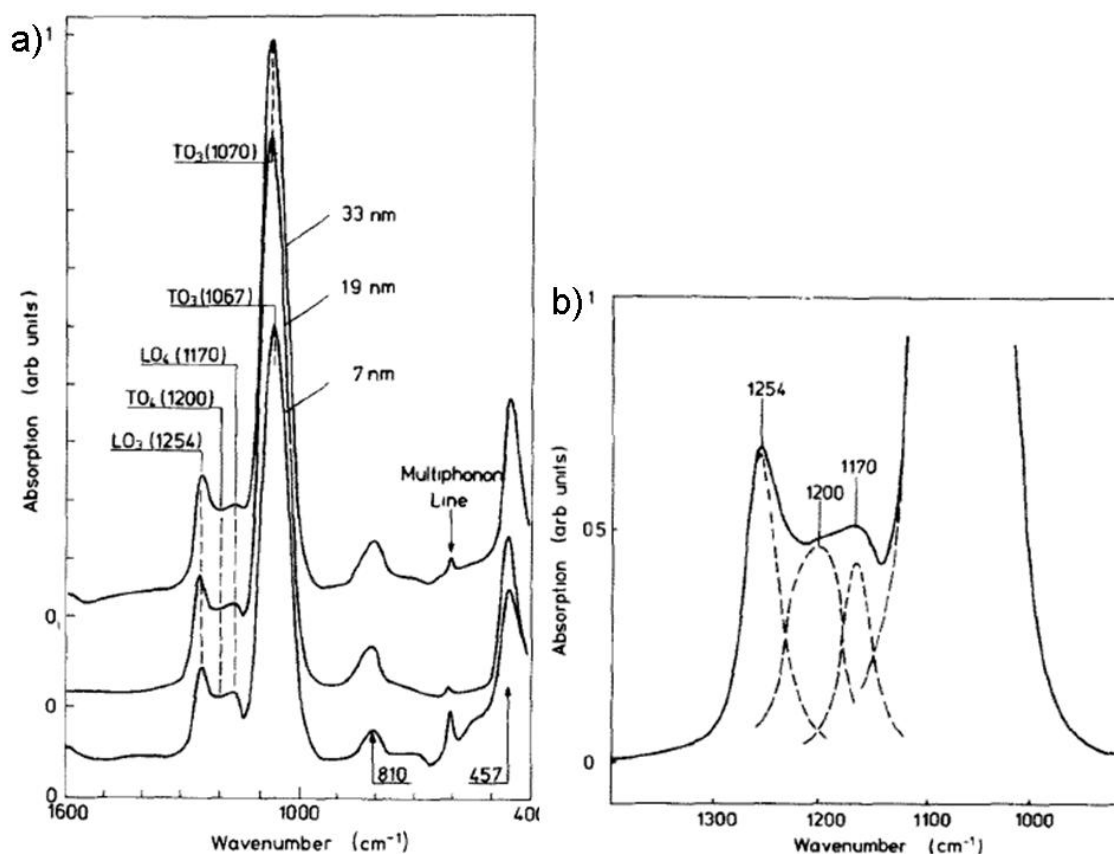


Figura 1-38. Espectros FTIR obtenidos con un ángulo de incidencia de 30° de sílice sobre Si en donde se indica el grosor de la capa de óxido formada (a). Se muestra además la deconvolución en el intervalo espectral 1100-1300 cm^{-1} para la muestra con un grosor de la capa de óxido de 19 nm (b) [184].

Los modos LO_1 y LO_2 no se observan en el espectro infrarrojo convencional, mientras que el modo LO_3 se asocia con el hombro de alta frecuencia que se observa

en la banda TO_3 , a pesar de que no debería observarse en los espectros a transmisión con ángulo normal de incidencia en los cuales sólo los modos TO son excitados.

La utilidad de la banda LO_3 para caracterizar la formación de una capa de silano sobre un sustrato ha sido recientemente expuesta por Tian y col. [185]. Las bandas asociadas a los enlaces Si-O de sílice, intercara silano/sílice o silano policondensado se solapan en el intervalo $1000\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, si se realiza el espectro infrarrojo con un ángulo oblicuo de incidencia, de modo que se separan los modos LO y TO, se puede emplear la banda LO_3 para caracterizar los enlaces Si-O formados en la intercara silano-sustrato [179, 186, 187]. El modo TO_3 da origen a una banda muy variable centrada a $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$, mientras que el modo LO_3 da lugar a una banda más estrecha en el intervalo espectral de $1200\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$. La asignación de la banda TO_3 resulta difícil debido a la contribución de vibraciones de enlaces Si-O-Si y Si-O-C [188, 189]. Sin embargo, la banda LO_3 aparece en los espectros a medida que se forman nuevos enlaces Si-O en la intercara silano-sustrato. Tian y col. [185] demostraron que el enlace directo de silanos sobre el sustrato hace que esta banda se desplace a mayor frecuencia, mientras que la correspondiente TO no se ve modificada (Figura 1-39).

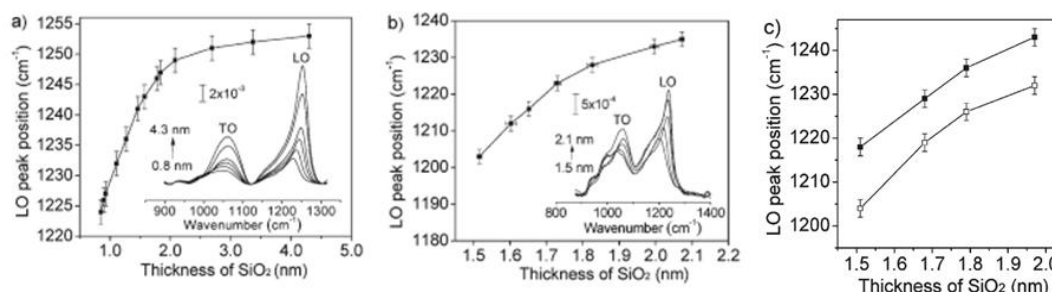


Figura 1-39. Evolución de la posición de la banda LO_3 en SiO_2 sobre un sustrato mediante tratamiento térmico (a), químico (b) o a partir de undecanaltrietoxisilano (TESU) (c) en función del grosor de la capa de sílice formada. Los espectros FTIR se obtienen con un ángulo de incidencia de 74° y se realiza el espectro diferencia para eliminar la aportación del sustrato [185].

Así, si el espesor de la capa de sílice formada por los silanos aumenta esta banda se desplaza a mayor número de onda mientras que si se incrementa la superficie de sustrato recubierta, esta banda aumenta en intensidad. De esta forma se puede detectar la formación de una capa de sílice sobre un sustrato como la NFC si el silano se incorpora y policondensa en cantidad suficiente. Además, esta banda también puede ser observada si la capa de sílice formada sobre la superficie de la NFC se obtiene a partir de otros precursores como TEOS.

2 Procedimiento experimental

2 Procedimiento experimental

2.1 Materiales

2.1.1 Nanofibra de carbono GANF

La NFC empleada a lo largo de esta tesis doctoral ha sido suministrada por Grupo Antolín S.A., y se comercializa bajo el nombre de NFC GANF (Grupo Antolín NanoFibras). La NFC GANF ha sido sintetizada mediante deposición química en fase vapor utilizando el método del catalizador flotante, descrito en el apartado 1.1.3. Se emplea para ello un reactor vertical a una temperatura de 1100 °C, que permite trabajar en continuo y obtener el material a escala industrial. La fuente de carbono es gas natural y como catalizador se emplea un precursor de níquel. Esta NFC ha sido sometida a un tratamiento térmico posterior con el objeto de eliminar los PAHs de su superficie, precursores de hollín sobre la superficie de la NFC. Además, se somete a otro tipo de tratamientos mediante procesos mecánicos como molinos de cuchillas, de bolas o procesos de cizalla (*Stripped & debulked*), con el objetivo de aumentar su densidad aparente y facilitar su manipulación durante su empleo como refuerzo en materiales compuestos u otras aplicaciones. Información más detallada sobre el proceso de producción se encuentra en la literatura científica [21, 67, 156, 200]. La NFC que así se obtiene tiene una elevada relación de aspecto, como se puede observar en la Tabla 2-1, en la cual se muestran algunas de las propiedades más importantes de este tipo de NFC obtenidas a partir del fabricante y de la exhaustiva caracterización de esta NFC que realizó Palencia en su tesis doctoral [156]. La NFC GANF ha sido el material de partida a lo largo de todo el desarrollo de esta tesis doctoral. Es por esto que una correcta y exhaustiva caracterización previa resulta de vital importancia. Palencia, entre otras cosas, demostró mediante espectroscopía Raman que la estructura de esta NFC es altamente grafitica, a pesar de tener grupos funcionales oxigenados. La existencia de estos grupos funcionales fue demostrada mediante análisis elemental, XPS y FTIR y además fueron cuantificados mediante el método de Boehm (ver Tabla 2-1). Respecto a las características superficiales de este tipo de NFC, Palencia estimó el punto isoeléctrico en un valor de $\text{pH} = 7.6$. Así, se demuestra,

que a pesar de tener grupos ácidos en su superficie, esta NFC es ligeramente básica, debido a los electrones π deslocalizados de la estructura gráfica. Por último, comentar que mediante cromatografía inversa de gases (*IGC, inverse gas chromatography*), tensiometría y capilarimetría concluyó que la NFC GANF presenta una elevada energía superficial dispersiva. Esta elevada energía superficial dispersiva se debe tanto a la presencia de grupos funcionales oxigenados, las heterogeneidades de los bordes de los planos gráficos o los pocos microporos existentes. Conviene recordar que se trata de un material mesoporoso, como ha sido demostrado mediante medidas de isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. Además, otros grupos han trabajado en la caracterización de este tipo de NFC. Un buen ejemplo de ello es el trabajo de Martín-Gullón y col. en el cual desentrañaron la estructura tipo “*stacked cup*” de este tipo de NFC [201].

Tabla 2-1. Propiedades de la NFC GANF [156, 201].

Propiedad	Valor	Unidades
Diámetro ^a	20-80	nm
Longitud ^b	≥ 30	μm
Densidad real	$\geq 1,97$	g/cm^3
Densidad aparente	0,060	g/cm^3
Grado de grafitización	70	%
Contenido en catalizador	6-8	%
Energía superficial	100	mJ/m^2
Resistividad eléctrica	10^{-3}	$\Omega \text{ m}$
Módulo de Young (teórico)	230	GPa
Tensión máxima a la tracción (teórico)	2,7	GPa
Área BET	150-200	m^2/g
Grupos carboxilo ^c	0.52	mmol/g
Grupos lactona ^c	0.052	mmol/g
Grupos fenol ^c	0.22	mmol/g
Grupos carbonilo ^c	0.0053	mmol/g

^a Diámetro estimado mediante TEM.

^b Longitud estimada mediante SEM.

^c Valores obtenidos mediante el método de Boehm [156].

La NCF GANF fue utilizada sin llevar a cabo ningún tratamiento posterior de purificación. La NFC se conserva guardada en una doble bolsa de polietileno, tal y como es suministrada por Grupo Antolín S.A., y dicho embalaje sólo es abierto para su uso y las muestras tratadas son guardadas en un desecador.

2.1.2 Agentes de acoplamiento de tipo silano

Los agentes de acoplamiento de tipo silano empleados fueron suministrados por la casa Gelest ABCR. Los silanos empleados son γ -metacriloxipropiltrimetoxi silano (MPS) y viniltrietoxi silano (VTS). En la Figura 2-1 se muestra la estructura de cada uno de ellos.

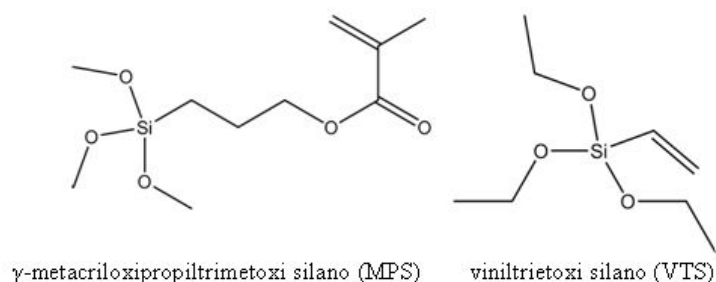


Figura 2-1. Estructura de los agentes de acoplamiento de tipo silano empleados.

En la Tabla 2-1 se muestran las principales propiedades de estos silanos que han sido utilizados para modificar la superficie de la NFC.

Tabla 2-2. Principales propiedades de los silanos.

Silano	Fórmula molecular	Pm (g/mol)	ρ (g/cm ³)	Pto eb. (°C)	Pureza (%)	Área molécula ^a (nm ² /molécula)
MPS	C ₁₀ H ₂₀ O ₅ Si	248.35	1.045	190	96	0.5
VTS	C ₈ H ₁₈ O ₃ Si	190.31	0.903	160	96	0.4

^a Valores calculados por Miller e Ishida [187].

Para llevar a cabo la reacción de hidrólisis de los silanos se empleó agua desionizada Milli-Q.

En el estudio de la desorción del agente de acoplamiento fisisorbido se empleó agua Milli-Q y etanol absoluto (Panreac, pureza $\geq 99.5\%$).

Para su conservación, los agentes de acoplamiento de tipo silano, se guardaron en nevera ya que la luz y el calor pueden acelerar su degradación e hidrólisis [127].

2.1.3 Resina de poliéster insaturado

A lo largo de esta tesis doctoral se han empleado dos resinas de poliéster insaturado de tipo ortoftálica. Ambas son resinas de poliéster insaturado de uso general y no aceleradas, baja viscosidad y no tixotrópicas. Antes de su utilización se aceleraron en cada caso mediante la adición de octoato de cobalto al 0.2%. El iniciador empleado fue peróxido de metil-etil-cetona (*MEKP, metil-ethyl-ketone peroxide*) y en todos los casos se añadió un 1.5% en peso respecto a la resina. En una primera parte la resina empleada fue la que se conoce con el nombre comercial de PolyLite 442-100, de la casa Reichhold.

En la segunda parte, la resina de poliéster insaturado empleada fue la que se conoce con el nombre comercial de Crystic 3642.3, de Scott Bader y suministrada Plastiform S.A. A continuación, en el apartado 2.2.3, se explica con detenimiento la experimentación llevada a cabo con cada resina. Estas dos resinas tienen unas características muy similares, como se puede ver en la Tabla 2-3, donde se muestran las principales propiedades de estas resinas suministradas por el fabricante.

Tabla 2-3. Propiedades de las resinas de poliéster insaturado ortoftálicas empleadas.

RESINA EN ESTADO LÍQUIDO (sin curar)				
	POLYLITE 442-100		CRYSTIC 3642.3	
Propiedad	Valor	Norma	Valor	Norma
Viscosidad	3.8-4.8 dPas	C 703	2-3 dPas	
Densidad	1.10 g/cm ³	C 145	1.10 g/cm ³	
Índice de acidez	22.5 mgKOH/g	C 141	22-25 mgKOH/g	
Contenido en estireno	39 % (peso)	C 216	38-42% (peso)	
RESINA EN ESTADO SÓLIDO (curada)				
	POLYLITE 442-100		CRYSTIC 3642.3	
Propiedad	Valor	Norma	Valor	Norma
Resistencia a la flexión	105 MPa	ISO-178		
Módulo de elasticidad en flexión	4.2 GPa	ISO-178		
Dureza Barcol	40		45	ASTM D 2583-87
Resistencia a la tracción			65 MPa	ISO-527-2
Módulo de Young (tracción)			3.2 GPa	ISO-527-2

En algunos casos se ha añadido monómero de estireno para facilitar la predispersión de la NFC en el procesado del material compuesto. El estireno empleado es monómero de estireno estabilizado para síntesis de la casa Scharlau (pureza del 99%).

Las resinas se han almacenado a temperatura ambiente, alejadas de cualquier fuente de calor y en ausencia de luz, ya que estos factores aceleran su degradación. El tiempo que una resina de este tipo se puede almacenar sin que sus características cambien debido a la polimerización de las cadenas poliméricas es de unos pocos meses, generalmente hasta un máximo de seis. Estas resinas no han sido utilizadas transcurridos más de dos meses desde su preparación y recepción.

2.1.4 Resina de viniléster

Además de las resinas de poliéster insaturado clásicas, se empleó también una resina de tipo viniléster, bajo el nombre comercial DERAKANE MOMENTUMTM 470-300. La estructura química de esta resina se muestra en la Figura 2-2.

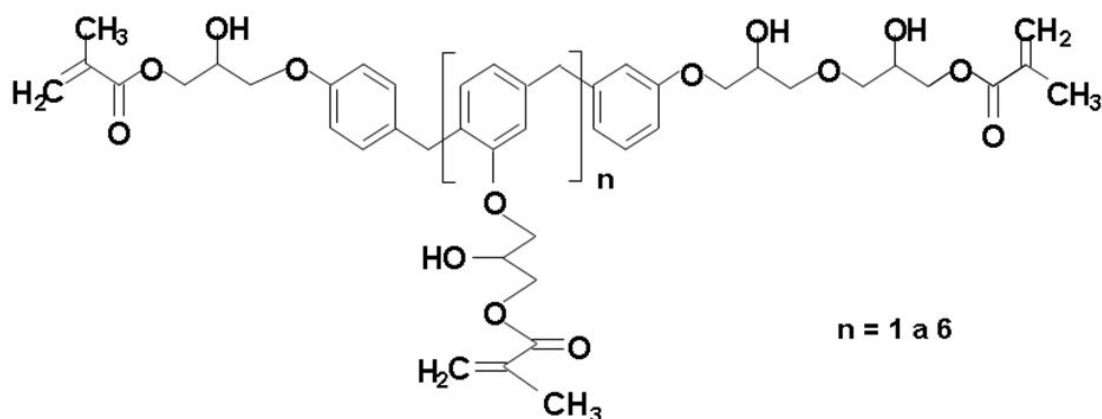


Figura 2-2. Estructura química de la resina estervinílica empleada.

El curado de esta resina se lleva a cabo mediante la utilización de naftenato de cobalto y MEKP, comercializado por la casa NORAC INC., bajo el nombre comercial de NOROX[®] MEKP-925. Estas resinas curan bajo el mismo sistema catalítico que las resinas de poliéster insaturado tradicionales. En la Tabla 2-4 se muestran las principales propiedades de esta resina, las cuales han sido suministradas por el fabricante.

Tabla 2-4. Principales propiedades de la resina viniléster DERAKANE MOMENTUM™ 470-300.

DERAKANE MOMENTUM™ 470-300 EN ESTADO LÍQUIDO (sin curar)		
Propiedad	Valor	Norma
Densidad	1.08 g/cm ³	
Viscosidad	325 mPa·s	
Contenido en estireno	33% (peso)	
DERAKANE MOMENTUM™ 470-300 EN ESTADO SÓLIDO (curada)		
Propiedad	Valor	Norma
Resistencia a la tracción	85 MPa	ASTM D-638/ISO 527
Módulo de Young (tracción)	3.6 GPa	ASTM D-638/ISO 527
Elongación (tracción)	3-4%	ASTM D-638/ISO 527
Resistencia a la flexión	130 MPa	ASTM D-790/ISO 178
Módulo de elasticidad en flexión	3.8 GPa	ASTM D-790/ISO 178
Densidad	1.17 cm ³ /g	ASTM D-792/ISO 1183
Contracción volumétrica (curado)	8.3%	
Tª de transición vítrea	165 °C	ASTM D-3419/ISO 11359-2
Dureza Barcol	40	ASTM D-2583/EN59

Esta resina, de manera análoga a las resinas de poliéster insaturado clásicas, se deben guardar a temperatura ambiente, alejadas de cualquier fuente de calor y en ausencia de luz, ya que estos factores aceleran su degradación. Estas resinas no se deben almacenar más de 10 meses, ya que aunque se guarden en condiciones adecuadas, en este tiempo se degradan. Estas resinas no han sido utilizadas transcurridos más de dos meses desde su preparación y recepción.

2.1.5 Tetraetilortosilicato (TEOS)

El TEOS empleado en esta tesis fue suministrado por la casa Merck. Se trata de TEOS para síntesis con una pureza del 99%. Su densidad es de 0.94 g/cm³ y el peso molecular es de 208.33 g/mol. En su hidrólisis se empleó agua Milli-Q, al igual que en la hidrólisis de los agentes de acoplamiento de tipo silano. En este caso el agua fue acidulada hasta pH = 1 con HCl fumante al 37% antes de ser utilizada. Este HCl fue suministrado por la casa Merck. El pH se ajustó mediante un pHmetro 827 pH lab de Metrohm equipado con un electrodo combinado de Ag/AgCl en disolución de KCl aquatrodo plus Pt1000, también de la casa Metrohm. Este electrodo está especialmente indicado para medir el pH en disoluciones con poco contenido en sales.

La hidrólisis se llevó a cabo en etanol absoluto con una pureza de al menos el 99.5%, suministrado por Panreac. Su densidad es de 0.79 g/cm³ y el peso molecular es de 46.07 g/mol.

2.1.6 Frita de vidrio

En la realización de los materiales compuestos de matriz vítrea se empleó una frita de bajo punto de fusión la cual contiene en su composición SiO_2 , B_2O_3 , Li_2O , ZnO , Na_2O y Al_2O_3 . La relación $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ es de 1.3:1 y la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es de 6.4:1. El tamaño de partícula medio de esta frita es de 3.4 μm . En el procesado de estos materiales compuestos se emplea etanol absoluto (Panreac, pureza $\geq 99.5\%$) y un dispersante disponible comercialmente bajo el nombre Nonidet p40 (octilfenoxipolietoxietanol, Roche Pharma).

2.2 Métodos

2.2.1 Recubrimiento de NFC con agentes de acoplamiento de tipo silano

Para llevar a cabo el recubrimiento de NFC con agentes de acoplamiento de tipo silano se realiza en primer lugar la reacción de hidrólisis de éstos en medio acuoso a pH natural y temperatura ambiente. Se mezcla en un vaso de precipitados 100 ml de agua Milli-Q y Xg del silano correspondiente, siendo $X = 0.01, 0.03, 0.1, 0.5, 1, 2$ y 5 , obteniendo por lo tanto mezclas con aproximadamente un $X\%$ de agente de acoplamiento en peso. Estas muestras se nombran indicando la cantidad de agente de acoplamiento en gramos utilizados y el tipo de agente de acoplamiento (X-MPS o X-VTS). Cada una de estas mezclas se agita mecánicamente a 600 rpm a temperatura ambiente durante 1h, tiempo de reacción suficiente para que se de la hidrólisis de este tipo de agentes de acoplamiento según han demostrado otros autores [159]. Una vez hidrolizado el agente de acoplamiento, se añaden 5g de NFC GANF y se agita a la misma velocidad durante un minuto. Transcurrido este tiempo se filtra mediante un filtro de pliegues y se seca a 110 °C durante 48h. Una vez seca la muestra de NFC recubierta de agente de acoplamiento se muele y se tamiza por debajo de un tamaño de partícula de 200 μm . La muestra tamizada se guarda en un desecador para su posterior caracterización y uso. Los parámetros en la incorporación de agentes de acoplamiento de tipo silano sobre NFC han sido estudiados con anterioridad por Palencia y col. [127, 156], por lo que han sido estas las condiciones de reacción empleadas.

Las muestras así obtenidas se caracterizaron mediante ATG, isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, espectroscopía FTIR-ATR, y microscopía FE-SEM, TEM y HRTEM. Además, se evaluó la estabilidad de las NFCs recubiertas en agua y en estireno mediante espectroscopía UV/Vis. Para llevar a cabo este estudio se prepararon suspensiones al 0.5% en peso de NFC recubierta con la máxima cantidad de MPS o VTS tanto en agua como en estireno. Estas mezclas se sonicaron durante 15 minutos antes de la realización de las medidas.

2.2.2 Eliminación del agente de acoplamiento de tipo silano fisisorbido sobre la superficie de la NFC

Se trataron las muestras de NFC recubiertas con la máxima cantidad de MPS o VTS en agua y etanol a diferentes tiempos. Estos experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, ya que el objetivo de dicho tratamiento es la eliminación del agente de acoplamiento fisisorbido permitiendo que permanezca sobre la superficie de la NFC el quimisorbido. Para eliminar el agente de acoplamiento quimisorbido es necesario tratar la muestra recubierta de silano con el disolvente adecuado en caliente [156, 179].

Para llevar a cabo dicho tratamiento se procedió de la siguiente manera. En un bote de vidrio con tapón a rosca se mezclaron 2.5 g de NFC recubierta con la máxima cantidad de silano (5-MPS o 5-VTS) y 100 ml de agua desionizada Milli-Q o etanol absoluto. Se agitó magnéticamente a 600 rpm a temperatura ambiente durante diferentes tiempos (1, 6 o 24h) y transcurrido el tiempo requerido se filtró mediante un filtro de pliegues, se lavó con 25 ml de agua o etanol, según corresponda, y se secó a 110 °C durante 48h. Por último, cada una de las muestras fue molida y tamizada a un tamaño de partícula inferior a 200 µm. Estas muestras se guardaron en un desecador para su posterior caracterización y uso.

La caracterización de estas muestras se llevó a cabo mediante ATG, espectroscopía FTIR-ATR, análisis superficial mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y microscopías FE-SEM y TEM.

2.2.3 *Materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con NFC*

En una primera parte se realizó un estudio general de los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con NFC. Se estudió la influencia de parámetros como la velocidad y el tiempo de agitación o la cantidad de NFC añadida en el curado de la resina de poliéster insaturado. La cantidad de NFC añadida es un parámetro fundamental a tener en cuenta, ya que debido a su tamaño nanométrico y elevada área superficial, cantidades relativamente bajas de NFC pueden dificultar el curado impidiendo un correcto entrecruzado de las cadenas poliméricas. En este estudio general se empleó la resina de poliéster insaturado Polylyte 442-100.

En el estudio sobre el curado se observó si la pieza obtenida curaba de forma correcta tras un curado a temperatura ambiente de 24h. En las muestras que no curan correctamente tras este periodo se observa que la solidificación ha sido incompleta y “manchan”. Los parámetros estudiados fueron:

- Cantidad de NFC añadida (0-4% en peso)
- Velocidad de agitación (50-150 rpm)
- Tiempo de agitación (10-60 min)

El tiempo de agitación a la velocidad indicada se cuenta desde que se añade el último componente a la mezcla. En este caso se añadió siempre sobre la resina de poliéster insaturado (ya acelerada con octoato de cobalto al 0.2% en peso) la NFC y por último el iniciador, peróxido de metil-etil-cetona (*MEKP, methyl-ethyl-ketone peroxide*).

En una segunda parte se estudia la relación entre la velocidad de agitación mecánica y la dispersión de la NFC en el material compuesto. Esta parte se realizó con la resina de poliéster insaturado Crystic 3642.3. El procesado llevado a cabo consiste en la predispersión del refuerzo en estireno mediante baño de ultrasonidos y posterior agitación a diferentes velocidades de la mezcla con la resina ya añadida. El proceso detallado es el siguiente.

En un vaso de acero de 500 ml se mezcla la cantidad de NFC requerida con 40 ml de monómero de estireno y se pone al baño de ultrasonidos durante 30 minutos. A

continuación se añaden 26,8 ml de monómero de estireno y se sonica durante otros 15 minutos. Se añaden 66g de resina de poliéster y se sonica por última vez otros 15 minutos. Se agita mecánicamente a la velocidad requerida (2000-10000 rpm) durante 30 minutos. Se añaden 134g de resina de poliéster (llegándose a un total 200g de resina de poliéster insaturado) y se agita a la misma velocidad aplicada con anterioridad otros 30 minutos. A continuación se agita a 200 rpm durante 1h para eliminar las burbujas generadas durante la agitación a alta velocidad y permitir que la mezcla se enfríe hasta temperatura ambiente, ya que la temperatura afecta enormemente al reacción de curado [63]. Por último se añaden 3g de MEKP (1.5% en peso respecto a la resina) y se agita a 200 rpm durante 5 minutos. La mezcla se cuela en moldes de silicona para obtener las probetas deseadas, las cuales después de un curado de 24h a temperatura ambiente y un post-curado de 3h a 80 °C (condiciones recomendadas por el fabricante) se desmoldean. El exceso de estireno no se elimina ya que se puede provocar la reaglomeración de las NFCs ya dispersas.

El baño de ultrasonidos empleado es el modelo Branson 5200, el cual trabaja a 47 kHz \pm 6%.

La agitación se lleva a cabo en un equipo de agitación de alta velocidad modelo Dispermat[®] CN 20, que permite trabajar con velocidades de agitación de hasta 11000 rpm.

El curado se realiza en moldes de silicona especialmente preparados para la obtención de las probetas adecuadas para las medidas de flexión a tres puntos y tracción según las normas ISO 178 e ISO 572-2 respectivamente. Estas probetas se desbastan para eliminar imperfecciones, utilizando primero una lija de carburo de silicio de 320 y después de 620.

En la Figura 2-3 se muestra el agitador de alta velocidad Dispermat[®] CN 20 así como los moldes de silicona, con o sin resina y las piezas obtenidas después del desbastado con las lijas de carburo de silicio.

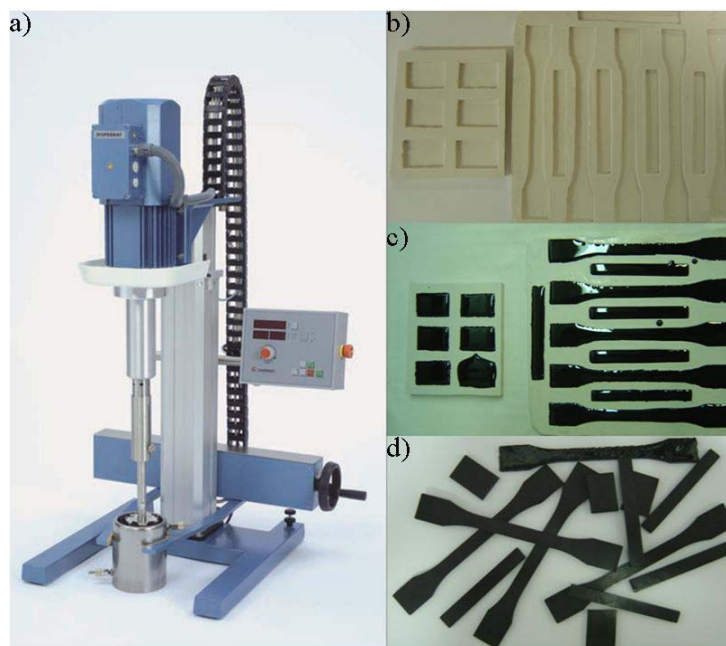


Figura 2-3. Rotor Dispermat® CN 20 (a), moldes de silicona tanto vacíos (b) como con la mezcla en el proceso de curado (c) y piezas obtenidas ya mecanizadas (d).

Con estas piezas así obtenidas se mide el grado de dispersión obtenido mediante espectroscopía Raman, las propiedades mecánicas o el comportamiento frente a la llama. El comportamiento frente a la llama se evalúa también sobre los materiales compuestos preparados con la resina de poliéster insaturado PolyLite 442-100. Para la evaluación del comportamiento frente a la llama de los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado se preparan piezas de $2.0 \times 3.0 \times 0.4 \text{ cm}^3$, midiéndose en cada caso al menos tres probetas por muestra.

Para poder comparar de forma efectiva el comportamiento frente a la llama de estos materiales compuestos se diseñó un ensayo fuera de norma. La aplicación de normas como, por ejemplo la norma UL-94, no resulta adecuada ya que estos materiales compuestos se encuentran todos en la misma categoría.

El ensayo llevado a cabo consiste en la aplicación de la llama de un mechero Bunsen, manteniendo las perforaciones para la entrada de aire abiertas en su totalidad en todo momento. El gas con el que se alimenta el mechero es butano y la válvula que regula su flujo se mantiene abierta del todo. Así, se mantiene en contacto la parte azul de la llama producida durante 10s con la base de la probeta colocada en posición vertical, como puede observarse en la Figura 2-4a. A continuación se deposita la probeta encendida sobre una rejilla. Esta rejilla se encuentra en un recipiente con apertura vertical para permitir la salida del humo. En este recipiente se ha practicado previamente una ventana que se ha tapado con plástico transparente para poder

observar la combustión de la probeta y poder cronometrar con exactitud el tiempo que tarda en extinguirse la llama, como se muestra en la Figura 2-4b. Este montaje se realiza dentro de una vitrina con la extracción conectada.

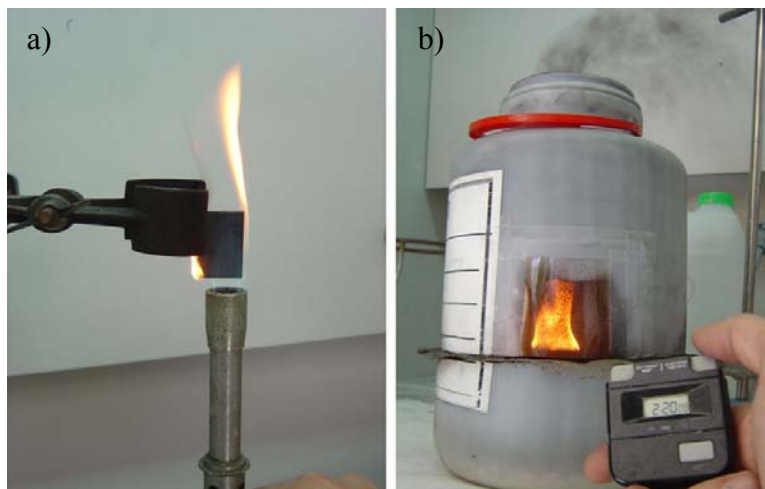


Figura 2-4. Ignición de la probeta (a) y montaje realizado para cronometrar el tiempo que tarda en extinguirse la llama (b).

Se mide el tiempo que tarda en consumirse por combustión al menos tres probetas por muestra, mostrándose los resultados como valores medios entre los tres ensayos. Además, se pesan las probetas antes y después de su combustión, pudiéndose determinar el tiempo que se tarda en combustionarse la muestra por unidad de masa consumida.

2.2.4 Materiales compuestos de resina de viniléster reforzados con NFC

Se prepararon materiales compuestos de resina estervinílica DERA KANE MOMENTUM™ 470-300 reforzados con NFC sin modificar, en cantidades comprendidas entre el 0.1 y el 0.5% en peso. Se midieron sus propiedades mecánicas y se eligió un determinado porcentaje de refuerzo. Se prepararon a continuación materiales compuestos reforzados con la NFC recubierta con la máxima cantidad estudiada de MPS y VTS y con aquellas en las que se ha eliminado la mayor cantidad de silano fisisorbido. El procesado llevado a cabo es el siguiente.

En un vaso de precipitados se pesan 50g de resina de viniléster y se añaden 0.25g de naftenato de cobalto (0.5% en peso respecto a la resina). Se agita mecánicamente durante 30 minutos, tiempo suficiente para alcanzar una mezcla

homogénea del cobalto en la resina. A continuación se añade la cantidad correspondiente de NFC y se mantiene en agitación durante 1h. Después, para optimizar la dispersión de la NFC se somete la mezcla a ultrasonidos mediante la aplicación de una punta sónica modelo Sonics and Materials Inc. VC 750 operando al 30% de su potencia máxima (750 W) durante un tiempo efectivo de 30 minutos en intervalos de 30s. Se aplica la punta sónica durante 30s y se deja la mezcla en reposo durante otros 30s, encontrándose la mezcla inmersa en un baño refrigerado con agua para evitar el sobrecalentamiento de la punta sónica. A continuación se agita mecánicamente durante 1h más y se aplica vacío durante 30 minutos para eliminar las posibles burbujas que se hayan podido formar durante la agitación. Por último se añaden 0.25g de MEKP (0.5% en peso respecto a la resina), se agita durante 3 minutos y se cuela en los moldes de silicona adecuados para realizar la caracterización mecánica de las probetas a compresión.

2.2.5 Recubrimiento de NFC con sílice a partir de TEOS mediante el proceso sol-gel

2.2.5.1 Hidrólisis de TEOS

Para la hidrólisis de TEOS se prepararon seis mezclas de TEOS/H₂O/EtOH en las que se varió la relación molar de H₂O/TEOS entre 1 y 10. El H₂O utilizada se aciduló hasta pH 1 con HCl fumante al 37%. Para la realización de estas mezclas se emplearon 20 ml de etanol absoluto y 0.42 ml de TEOS, añadiendo en cada caso la cantidad correspondiente de agua para trabajar con relación molar H₂O/TEOS de 1, 2, 3, 4, 5 y 10. A continuación, en la Tabla 2-5, se muestran las cantidades empleadas en cada mezcla.

Tabla 2-5. Cantidades de TEOS, agua y etanol empleadas en las mezclas preparadas para estudiar la hidrólisis de TEOS.

Relación molar H ₂ O/TEOS	TEOS (ml)	H ₂ O ^a (μl)	Etanol (ml)
1	0.42	34.5	20
2	0.42	69.0	20
3	0.42	103.5	20
4	0.42	138.0	20
5	0.42	173.0	20
10	0.42	345.5	20

^a El agua empleada se aciduló hasta pH = 1 con HCl fumante al 37%.

Estas disoluciones se taparon y se agitaron magnéticamente a temperatura ambiente. El seguimiento del grado de hidrólisis se realizó mediante espectroscopía FTIR a diferentes intervalos de tiempo de reacción comprendidos entre 1 y 48h, pudiéndose observar la evolución de la hidrólisis y condensación de TEOS.

Los espectros se realizaron tomando una pequeña alícuota a diferentes tiempos y realizando el espectro infrarrojo de manera inmediata mediante el empleo de ventanas de KRS-5.

2.2.5.2 Recubrimiento de NFC con TEOS hidrolizado

Se calcula la cantidad teórica necesaria para recubrir con una monocapa de sílice la superficie de la NFC a partir de las distancias interatómicas de la sílice vítrea y su densidad [203-205] además del área BET de la NFC de partida. A partir de estos cálculos se encuentra que se debe recubrir con un 7.5 % en peso de sílice para poder formar una monocapa (0.2 nm de espesor). Se estudia la influencia de la temperatura de pirólisis con muestras de NFC con un 10 % en peso de sílice incorporado, equivalente a 1.4 capas de sílice teóricas.

Se trabaja con 10g de NFC, que se añaden tras el tiempo de hidrólisis considerado a una mezcla de TEOS (4.2 ml), agua Milli-Q acidulada hasta pH = 1 con HCl (3.45 ml) y etanol absoluto (200 ml). Se utiliza una cantidad tan elevada de etanol para garantizar el mojado correcto de la NFC. Una vez añadida la NFC se agita durante 1h y a continuación se elimina la mayor parte del disolvente por evaporación en placa calefactora a 80 °C con agitación mecánica. Una vez que la viscosidad de la mezclas se ha elevado tanto que dificulta su correcta agitación se elimina el disolvente en estufa a 60 °C hasta que no se detecta pérdida de peso.

Por último, las muestras se pirolizaron a 400, 600, 800, 1000 o 1100 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y un flujo constante de N₂ de 50 ml/min, permaneciendo a la máxima temperatura 2h.

En estas condiciones se realizó el estudio de la influencia de la temperatura de pirólisis.

A continuación, se prepararon diferentes mezclas para estudiar la influencia de la relación H₂O/TEOS y la temperatura de secado. El procedimiento experimental fue análogo al anteriormente descrito. En este caso se emplearon diferentes cantidades de agua en las mezclas iniciales, manteniéndose constante la cantidad de NFC y de

etanol. La cantidad de TEOS se duplicó con el objetivo de poder observar con mayor claridad la influencia de estos parámetros. Las muestras así preparadas se secaron a 60 o 180 °C y se pirolizaron en todos los casos a 1100 °C. Se preparó una única mezcla para cada relación H₂O/TEOS estudiada. Estas mezclas se separaron en dos partes iguales antes de ser secadas en las diferentes estufas, a 60 o 180 °C. Por último, se pirolizaron en cada caso 2g de NFC tratada en las condiciones citadas. A continuación, en la Tabla 2-6, se muestra la cantidad de TEOS, agua y etanol empleada para cada una de las mezclas con diferente relación H₂O/TEOS. La cantidad de TEOS empleada en este caso es la cantidad teórica necesaria para que se incorpore un 20% en peso de sílice respecto a la NFC.

Tabla 2-6. Cantidades de TEOS, agua y etanol empleadas en cada mezcla con diferente relación molar TEOS/H₂O

Relación molar H ₂ O/TEOS	TEOS (ml)	H ₂ O (ml)	Etanol (ml)
0	9.2	-	200
0.1	9.2	0.075	200
0.25	9.2	0.188	200
0.5	9.2	0.375	200
1	9.2	0.75	200
10	9.2	7.50	200

Las muestras así obtenidas se caracterizaron mediante ATG, isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, espectroscopía FTIR-ATR y microscopías FE-SEM y TEM.

2.2.6 Recubrimientos dobles

Los recubrimientos dobles se llevan a cabo en dos etapas principales. En primer lugar se elimina la parte orgánica del recubrimiento de MPS, permaneciendo una capa de sílice sobre la superficie de la NFC. En una segunda etapa se recubre esta NFC que ya posee sílice en su superficie con TEOS hidrolizado, mediante el método sol-gel.

2.2.6.1 Obtención de NFC recubierta de sílice a partir del recubrimiento de MPS

Para eliminar la parte orgánica del recubrimiento de MPS se somete la muestra de NFC con la mayor cantidad de MPS incorporado (5-MPS) a diferentes tratamientos

térmicos (280, 330 o 380 °C) durante 2h en atmósfera de aire. Para ello se pesan 2g de la muestra 5-MPS y se introduce en un horno previamente calentado a la temperatura deseada. Una vez que han transcurrido 2h la muestra se saca del horno y se procede a su caracterización. Estas muestras se dejan en una estufa a 110 °C hasta que se recubren en el siguiente paso para evitar la adsorción de agua por parte de los silanoles generados en el tratamiento térmico. La eliminación de la parte orgánica del recubrimiento así como la permanencia de la capa de sílice se estudia mediante ATG, espectroscopia FTIR-ATR, isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y microscopías FE-SEM y TEM.

2.2.6.2 Obtención de NFC recubierta de sílice a partir de TEOS mediante el método sol-gel sobre NFC con una capa de sílice previa

En esta segunda etapa se trata la NFC con un recubrimiento previo de sílice obtenida a través del estudio del anterior. Esta NFC se trata con TEOS hidrolizado en las condiciones que han resultado ser más efectivas según las conclusiones obtenidas a partir del apartado 2.2.5. Se modifica en este caso la relación H₂O/TEOS con la que se lleva a cabo la hidrólisis de TEOS, trabajando con relaciones de H₂O/TEOS de 0.1, 1, 4 y 10. En este caso todas las muestras son secadas a 180 °C y porolizadas a 1100 °C. La caracterización se realiza mediante ATG, espectroscopía FTIR-ATR, isothermas de adsorción de N₂ a 77K y microscopías FE-SEM y TEM.

2.2.7 Materiales compuestos de matriz vítrea

En un vaso de acero de 500 ml se añaden 5g de NFC (salvo en el material de referencia no reforzado), 200 ml de EtOH y 0.5 ml de Nonidet p40 y se agita a 2800 rpm durante 1h. A continuación se añaden 9.5g de la frita de vidrio y se agita a 2800 rpm durante 1h más. Después de la agitación las mezclas líquidas parecen homogéneas y no se observa la precipitación de la NFC. Estas mezclas se secan a 80 °C y después a 110 °C hasta completa sequedad. Para asegurar la completa eliminación del Nonidet p40 las muestras secas se calcinan a 400 °C durante 2h ya que el dispersante puede afectar negativamente el proceso de sinterización de la matriz vítrea. El polvo seco obtenido se prensa a 30 MPa para obtener pastillas cilíndricas de

25 mm de diámetro. Estas pastillas se sinterizan en corriente de N₂ de 150 ml/min a diferentes temperaturas máximas y variando además el tiempo de residencia a la máxima temperatura. Las rampas de subida y bajada se mantienen a 5 °C/min.

Las temperaturas a las que se tratan las pastillas de vidrio-NFC se eligen a partir de los resultados obtenidos mediante microscopía de calefacción.

Las pastillas ya consolidadas térmicamente se caracterizan mediante microscopía FE-SEM, isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y análisis de carbono.

2.3 Técnicas de caracterización

A continuación se indica el equipo empleado y las condiciones de análisis empleadas en cada caso. Una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas se expone en el anexo I.

2.3.1 *Análisis termogravimétrico (ATG)*

En la realización de los ATGs se ha empleado un equipo Perkin Elmer Pyris 1 TGA. Estos análisis se han realizado entre 25 y 800 °C, con una rampa de calentamiento constante de 20 °C/min y en atmósfera de aire. Las muestras analizadas han sido previamente tamizadas a un tamaño de partícula inferior a 200 µm.

2.3.2 *Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) mediante la técnica de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)*

El equipo empleado en la obtención de los espectros FTIR-ATR de esta tesis es un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Perkin Elmer 1760X con el accesorio MIRacleTM, para poder realizar la adquisición de los espectros por reflexión. Este accesorio incorpora un cristal de diamante, lo que supone una ventaja en el equipo respecto a la durabilidad del cristal sin dañarse por rayado. Cada espectro obtenido es la media de diez barridos, realizados en el intervalo espectral de 4000-600 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹. El fondo (*background*) fue restado a cada espectro para eliminar los efectos debidos a la absorción por parte del CO₂ o el agua de la

atmósfera. Los espectros FTIR-ATR de este trabajo fueron obtenidos con un ángulo de 45° mediante una única reflexión.

2.3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K

El equipo utilizado para la obtención de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K es de la casa Micromeritics, modelo TriStar 3000. El área BET (S_{BET}) se calculó de acuerdo al método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller [206] y las distribuciones de tamaño de poro según el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda [207]. El área de mesoporos (MS_{BJH}) y el diámetro medio de poros (d_{BJH}) se calculan también asumiendo poros cilíndricos. En los casos en los que se realiza la representación del volumen de N₂ adsorbido frente al espesor de la capa de N₂ teórica (t-plot), éste se hace siguiendo la ecuación de Harkins y Jura. Antes de realizar el análisis, las muestras se tamizan a un tamaño de partícula inferior a 200 µm y se desgasifican a 120 °C durante al menos 20h haciendo pasar una corriente de N₂.

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

En esta tesis se ha llevado a cabo la caracterización microestructural de diferentes muestras empleando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo FE-SEM Hitachi 4700 operando a 20 keV. Las muestras han sido previamente metalizadas con una delgada capa de oro para aumentar su conductividad.

2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM) y de alta resolución (HRTEM)

En esta tesis se ha empleado un TEM convencional modelo Hitachi H-120, trabajando a 125 kV, mientras que el equipo de HRTEM utilizado es JEOL JEM-2010, operando a 200 kV.

2.3.6 Espectroscopía Raman

En la obtención de los espectros Raman individuales se ha utilizado un espectrómetro Raman Renishaw, modelo in Via. La luz monocromática incidente se obtiene mediante un láser de ión Ar^+ , con una longitud de onda de 514 nm. La calibración del equipo se realiza mediante un monolito de silicio, que presenta una banda Raman centrada a 520 cm^{-1} . Se calibra con el objetivo de 50 aumentos con un tiempo de exposición de 1s y la potencia del láser de 514 nm al 100%.

Se realizan 20 acumulaciones por espectro con la potencia del láser al 100% en el intervalo espectral comprendido entre 200 y 3200 cm^{-1} con un tiempo de exposición de 10 s. Mediante un microscopio Leica y empleando el objetivo de 50 aumentos se comprueba que no se ha degradado la muestra. En estas condiciones, el área de análisis (spot del láser) es de aproximadamente $2\text{-}3\text{ }\mu\text{m}^2$.

En la obtención de los mapas bidimensionales se ha empleado un espectrómetro Raman Renishaw in Via. El láser empleado es también de ión Ar^+ , con una longitud de onda de 514 nm. El objetivo empleado en este caso es de 20 aumentos, con lo que se obtiene un área de análisis de aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}^2$. En este caso los espectros se realizan en estático, centrándose el detector a 1225 cm^{-1} , con lo que se detectan las bandas Raman entre $948\text{ y }1513\text{ cm}^{-1}$. En la obtención de estos espectros se limita la potencia del láser al 1%, el tiempo de exposición se mantiene en 10s y se realiza solamente una acumulación. En la realización de estos barridos se obtiene un espectro cada $11\text{ }\mu\text{m}$, detectándose al menos 6438 espectros en un área aproximada de 1 mm^2 .

Se obtiene además una figura tridimensional, a partir de la realización de mapeos a diferente profundidad utilizando el Raman en el modo confocal. Así, se obtienen 576 espectros por plano en puntos equidistantes $2.2\text{ }\mu\text{m}$. Se analizan así planos cuadrados de $50\text{ }\mu\text{m}$ de lado. La profundidad del análisis se incrementa de 5 en $5\text{ }\mu\text{m}$, realizándose un total de 11 mapeos. Se obtiene así una representación 3D de $50\text{ }\mu\text{m}^3$.

2.3.7 Medida de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos

2.3.7.1 Ensayo mecánico de flexión a tres puntos

El ensayo mecánico de flexión a tres puntos se lleva a cabo según la norma ISO 178. En los ensayos realizados con los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con NFC en los que se ha estudiado el efecto de la velocidad de agitación en el procesado se empleó una máquina de ensayos universal Adamel Lhomargy empleando una célula de carga de 10 kN. Se empleó una distancia entre apoyos de 58 mm y una velocidad de ensayo de 0.02 mm/s. En todos los casos se han ensayado al menos 5 probetas por muestra.

El resto de materiales compuestos ensayados, en los que se mantuvo la velocidad de agitación en el procesado y se modificó la cantidad de NFC o el recubrimiento sobre dicha NFC se empleó una máquina de ensayos universal Galdabini con una célula de carga de 5 kN, una distancia entre apoyos de 58 mm y una velocidad de ensayo de 0.05 mm/s. En todos los casos se han ensayado al menos 5 probetas por muestra.

2.3.7.2 Ensayo mecánico de tracción

En los ensayos realizados con los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con NFC en los que se ha estudiado el efecto de la velocidad de agitación en el procesado se empleó una máquina de ensayos universal Adamel Lhomargy empleando una célula de carga de 10 kN y una velocidad de ensayo de 0.02 mm/s. En todos los casos se han ensayado al menos 5 probetas por muestra.

El resto de materiales compuestos ensayados, en los que se mantuvo la velocidad de agitación en el procesado y se modificó la cantidad de NFC o el recubrimiento sobre dicha NFC se empleó una máquina de ensayos universal Galdabini con una célula de carga de 5 kN y una velocidad de ensayo de 0.05 mm/s. En todos los casos se han ensayado al menos 5 probetas por muestra.

2.3.7.3 Ensayo mecánico de compresión

Estos ensayos fueron realizados de acuerdo con la norma ASTM D695. Se ensayaron de esta manera los materiales compuestos de resina estervinílica empleando una máquina de pruebas universales Shimadzu AGI-100, con una velocidad de

cabezal de 1 mm/min. Las probetas se colocan en el centro de los platos y se miden al menos siete probetas por muestra.

2.3.8 Microscopía de calefacción

La microscopía de calefacción de la frita de vidrio se realiza con un horno SPT-M122CE de la casa Leica acoplado con una cámara CCD de Sony. Se calienta desde temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, realizándose el análisis en atmósfera de N₂.

2.3.9 Determinación del contenido en carbono

El contenido en carbono se determina mediante un equipo analizador de carbono y azufre modelo CS-200 de la marca LECO. Estos análisis se realizan sobre las mezclas vidrio-NFC tanto antes como después de ser sometidas a los diferentes tratamientos térmicos.

3 Resultados y discusión

3 Resultados y discusión

3.1 Recubrimiento de NFC con agentes de acoplamiento de tipo silano

Con el fin de mejorar la adhesión o interacción de las NFC con las resinas de poliéster y/o viniléster, se ha procedido a modificar la superficie de las NFC con los agentes de acoplamiento MPS y VTS. Las concentraciones de cada uno de ellos respecto a la de NFC así como las condiciones de reacción se han descrito en el apartado 2.2.1. El recubrimiento de silano se ha caracterizado mediante ATG, espectroscopía FTIR-ATR, adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica TEM y FE-SEM. Finalmente se ha evaluado la estabilidad en agua o en estireno de las suspensiones de NFC ya estén recubiertas o sin recubrir, para lo cual se ha utilizado la espectroscopía UV/Vis. A continuación se describen los resultados obtenidos.

3.1.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis de los resultados de TG permite determinar la cantidad de silano incorporado a la NFC ya que las moléculas de silano se degradan a temperaturas inferiores a la de la NFC [127, 156, 208]. La NFC original presenta una única pérdida que comienza a unos 450 °C y termina a unos 680 °C mientras que la NFC silanizada presenta, al menos, otra pérdida de masa a una temperatura inferior. Como se puede observar en la Figura 3-1, cuanto más silano hay en la mezcla inicial mayor es la cantidad que se incorpora, siendo esta relación más acusada para el MPS. Además, la temperatura de degradación del MPS es diferente a la del VTS (Tabla 3-1).

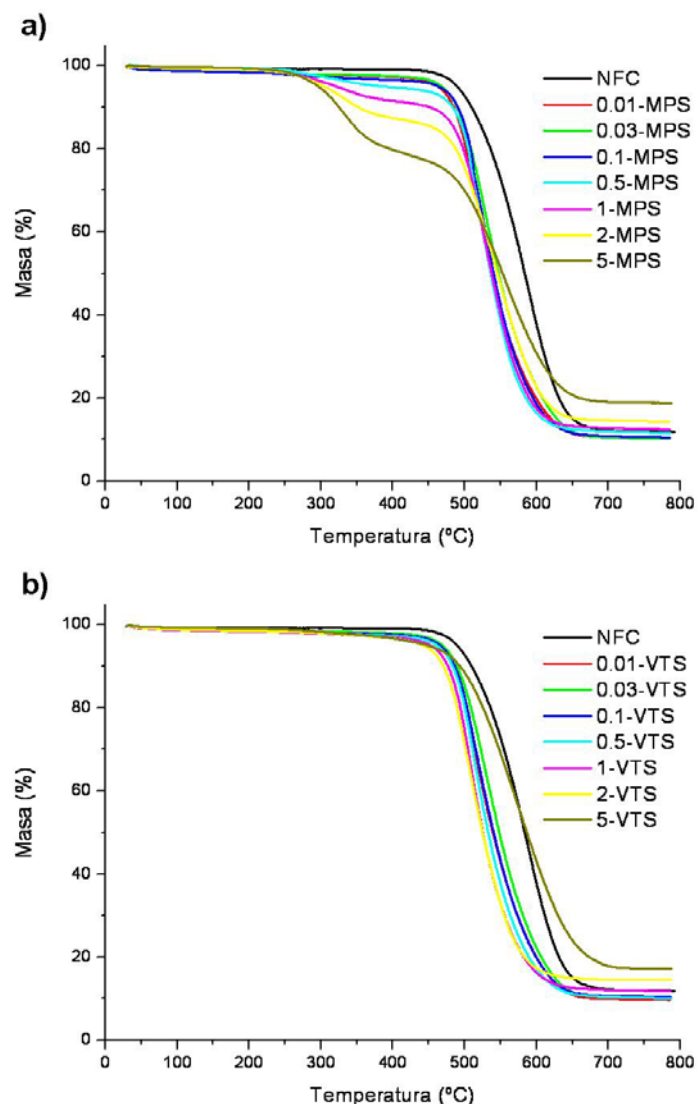


Figura 3-1. ATGs de NFC GANF recubierta con diferentes cantidades de MPS (a) y de VTS (b).

Las temperaturas a las que se producen estas pérdidas de masa se han calculado a partir de la primera derivada respecto al tiempo de la curva TG tal y como se muestra en la Figura 3-2. A las temperaturas de comienzo, final y de máxima degradación se las denomina como IDT (*initial decomposition temperature*), EDT (*ending decomposition temperature*) y $T_{\text{máx}}$, respectivamente.

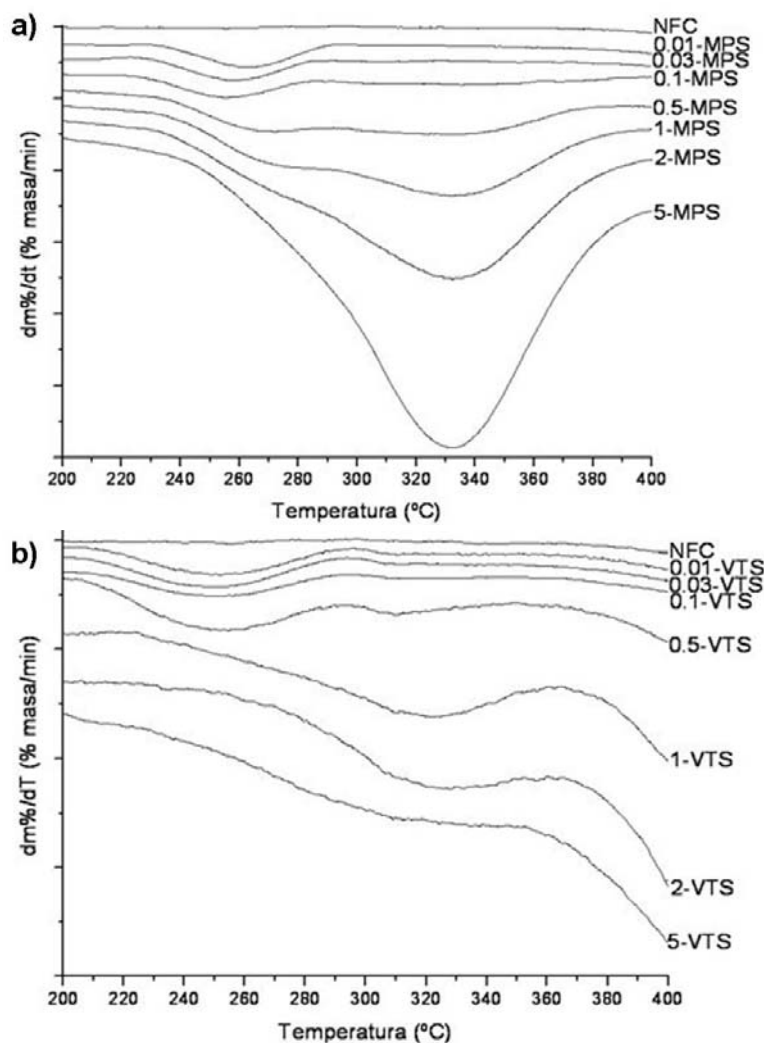


Figura 3-2. Primera derivada respecto al tiempo de los ATGs de NFC recubierta con diferentes cantidades de MPS y de VTS.

Para ambos silanos, en las curvas de la Figura 3-2 se observa la existencia de dos pérdidas de masa. La primera se produce entre 250 y 280 °C mientras que la segunda se produce a una temperatura comprendida entre 310 y 330 °C. Se observa que la primera pérdida tiene lugar para cualquier cantidad de silano incorporada, mientras que la segunda sólo ocurre si la NFC ha sido tratada con una disolución de silano de, al menos, un 0.5% en peso. Esta segunda pérdida se puede explicar asumiendo que, a medida que la NFC se va recubriendo con capas sucesivas de silano, la capa externa forma una capa de sílice que protege a la interna frente a la degradación. La capa externa se degrada a la misma temperatura que lo hace una única capa de silano, mientras que la degradación retardada de la capa interna origina una segunda pérdida a una temperatura superior. Esto será corroborado más adelante gracias a los resultados obtenidos mediante FTIR-ATR.

La cantidad de silano incorporado en cada caso se ha calculado determinando la pérdida de peso que tiene lugar entre las temperaturas IDT y EDT. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 3-1 junto con las capas de silano equivalentes (*ELS, equivalent layers of silane*) calculadas atendiendo a la metodología propuesta por Naviroj y col. [174] en recubrimientos de fibra de vidrio con agentes de acoplamiento de tipo silano.

Tabla 3-1. Valores obtenidos de los ATGs de la NFC recubierta con MPS o VTS (IDT: initial decomposition temperature; $T_{m\acute{a}x}$: temperatura de degradación máxima; EDT: ending decomposition temperature; ELS: equivalent layers of silane).

Silano	Muestra	Intervalo de temperatura ^a		$T_{m\acute{a}x}$ ^a		Silano incorporado (%) ^b	ELS ^c
		IDT (°C)	EDT (°C)	1ª pérdida de masa (°C)	2ª pérdida de masa (°C)		
-	NFC	450	682	588	-	-	-
MPS	0.01-MPS	230	295	260	-	0.66	0.09
	0.03-MPS	227	290	257	-	0.61	0.09
	0.1-MPS	225	285	254	-	0.78	0.11
	0.5-MPS	230	385	270	330	4.16	0.58
	1-MPS	230	400	277	330	7.23	1.01
	2-MPS	227	413	273	330	11.73	1.64
	5-MPS	220	420	275	331	20.48	2.87
VTS	0.01-VTS	204	297	250	-	0.52	0.27
	0.03-VTS	201	296	249	-	0.53	0.28
	0.1-VTS	201	296	249	-	0.58	0.31
	0.5-VTS	200	350	256	310	0.86	0.45
	1-VTS	219	366	273	322	0.99	0.52
	2-VTS	227	367	280	330	1.18	0.62
	5-VTS	195	354	273	328	1.88	0.99

^a Calculado a partir de la primera derivada del ATG.

^b Calculado a partir del ATG.

^c Calculado de acuerdo con Naviroj y col [174].

Para realizar el cálculo del número de ELS es necesario conocer el área BET de la NFC ($169.5 \text{ m}^2/\text{g}$), el número de moléculas sobre la superficie de ésta (calculado a partir del ATG) y el tamaño aproximado que ocupan dichas moléculas. La estimación del área que ocupa una molécula de MPS o VTS ha sido calculada por Miller e Ishida [187] utilizando el programa de mecánica molecular CHEMLAB, obteniendo valores de $0.4 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ y $0.5 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ para el VTS y el MPS respectivamente [174]. En esta tesis se ha repetido el cálculo utilizando el programa ChemBio 3D Ultra 11.0 obteniéndose valores ligeramente superiores. En ambos casos se asume que las moléculas adoptan una disposición horizontal respecto a la superficie de la NFC ya que, como se discutirá más adelante, ésta es la disposición que adoptan estas moléculas de forma mayoritaria, sobre todo para bajas cantidades incorporadas.

En esta tabla se observa que a medida que se trata la NFC con una solución de silano más concentrada, mayor es la cantidad de silano que se incorpora. Conviene recordar que estas muestras se nombran indicando la concentración de silano en porcentaje en peso con la que la NFC se trata seguido de la abreviatura correspondiente a cada silano. Se observa además, que la cantidad de silano incorporada es siempre superior para el MPS, llegando a ser hasta unas tres veces superior.

3.1.2 Espectroscopía FTIR-ATR

Este apartado se comenzará con la discusión sobre la interacción del MPS con la superficie de la NFC y posteriormente se discutirá la del silano VTS.

En la Figura 3-3 se muestra el espectro FTIR-ATR de la NFC GANF junto con los espectros diferencia de la NFC recubierta con diferentes cantidades de MPS. En el espectro de la NFC se observa la presencia de diferentes bandas asignadas a distintos grupos funcionales las cuales ahora se comentan. Así, a 1074 y 1180 cm^{-1} se encuentran las correspondientes a enlaces C-OH en grupos alcohol y fenol, respectivamente. Entre 1400 y 1495 cm^{-1} hay una banda ancha debida a la presencia de enlaces C=C, propios de la estructura gráfica de la NFC. Por último, entre 1595 y 1800 cm^{-1} se observa una banda ancha que se asigna a la presencia de enlaces C=O, presentes en grupos funcionales como ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, amidas, lactamas, anhídridos, cetonas, aldehídos, quinonas, etc., pudiendo ser aromáticos o alifáticos, cabiendo también la posibilidad de que estén conjugados a dobles enlaces o no [209]. La presencia de algunos de estos grupos implica que es posible la reacción de condensación con los grupos Si-OH de los silanos hidrolizados, como ya demostraron otros autores mediante XPS [127, 156, 170]. Esta condensación da lugar a una capa de polisiloxano sobre la superficie de la NFC.

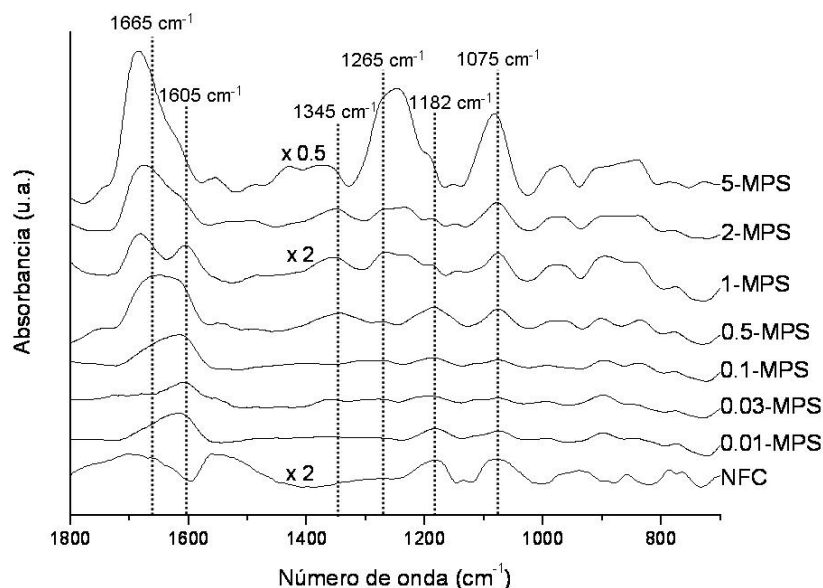


Figura 3-3. Espectro FTIR-ATR de NFC y espectros diferencia FTIR-ATR de NFC recubierta con diferentes cantidades de MPS.

Por otro lado, en los espectros de la NFC recubierta con MPS se observa que entre 900 y 980 cm^{-1} aparecen las bandas asignadas a los enlaces Si-OH. Así mismo, centradas a 1075 y 1182 cm^{-1} se sitúan las bandas atribuidas a los enlaces Si-O-Si [184, 188, 210-214], bandas denominadas TO_3 y LO_4 respectivamente [190]. En particular, en los espectros de las muestras 1-MPS, 2-MPS y 5-MPS aparece a 1265 cm^{-1} la banda LO_3 . Como se comentó en la introducción de esta tesis, según Tian y col. [195], esta banda corresponde a la presencia de una capa de sílice recubriendo la superficie de la NFC, mientras que la banda LO_4 (1182 cm^{-1}) corresponde a la existencia de agregados de MPS policondensado. La presencia de estas dos bandas hace posible caracterizar los enlaces Si-O formados en la interfase silano-substrato [189, 196, 197].

A 1345 cm^{-1} se observa la banda asociada a la deformación en el plano del grupo $\text{C}=\text{CH}_2$, la cual sólo se observa en los espectros de NFC que ha sido tratada con, al menos, el 0.5% de MPS en peso. Sin embargo, la tensión asignada a este mismo enlace, centrada a 1605 cm^{-1} se observa sea cual sea la cantidad de MPS incorporada. Por último, centrada a 1665 cm^{-1} aparece la banda asignada al grupo $\text{C}=\text{O}$ del MPS, la cual se desplaza hasta 1682 cm^{-1} al aumentar la cantidad de MPS incorporada. En la Tabla 3-2 se muestran las posiciones e intensidades relativas de las bandas más importantes de todos estos espectros.

Tabla 3-2. Posición e intensidades relativas de las bandas más significativas de los espectros diferencia FTIR-ATR de NFC recubierta de MPS, MPS líquido (MPS) y MPS hidrolizado y polimerizado (MPS-hidr).

	Posición (cm ⁻¹)				Posición (cm ⁻¹)			Posición (cm ⁻¹)	
MUESTRA	TO ₃	LO ₄	LO ₃	$\frac{I(LO_3)}{I(TO_3)}$	δ C=C	ν C=C	$\frac{I(\delta C=C)}{I(\nu C=C)}$	ν C=O	$\frac{I(\nu C=O)}{I(\nu C=C)}$
0.01-MPS	1075	1182	-	-	-	1618	-	1665	0.41
0.03-MPS	1075	1193	-	-	-	1610	-	1717	0.55
0.1-MPS	1077	1186	-	-	-	1615	-	1665	0.65
0.5-MPS	1076	1185	1265	0.24	1345	1623	0.35	1673	0.90
1-MPS	1077	1192	1271	0.71	1354	1605	0.19	1680	1.76
2-MPS	1078	1189	1271	0.63	1351	1622	0.30	1676	2.21
5-MPS	1083	1191	1253	1.36	1373	1623	0.60	1686	2.36
MPS					1453	1637	0.78	1717	6.81
MPS-hidr					1452	1637	0.91	1715	5.19

En los casos en los que las bandas se solapan su posición e intensidad relativa se obtiene por deconvolución gaussiana.

Una vez descritas las diferentes bandas que aparecen en estos espectros vamos a pasar ahora a estudiar su evolución en función de la concentración de MPS adsorbida sobre la NFC.

En todos los espectros se observan las bandas asignadas a los grupos silanol junto con la bandas TO₃ y LO₄, lo que indica que ha tenido lugar tanto la hidrólisis de los grupos alcóxido como la policondensación de los grupos silanol para dar grupos siloxano. Se observa también que las posiciones de las bandas TO₃ y LO₄ se desplazan a mayor número de onda al incrementarse la cantidad de MPS incorporado ya que se favorece la policondensación.

La siguiente banda de importancia en estos espectros es la LO₃ (1265 cm⁻¹), cuya intensidad relativa se relaciona directamente con la extensión de superficie de substrato recubierta por la capa de sílice, mientras que su posición se relaciona con el espesor medio de dicha capa [195]. Esta banda no se observa si la NFC se trata con MPS en concentración inferior al 0.5% en peso. Además, su intensidad se incrementa con la cantidad de MPS incorporado, siendo poco intensa en la muestra 0.5-MPS, de intensidad media para las muestras 1-MPS y 2-MPS, y muy intensa en la muestra 5-MPS. Este resultado se encuentra directamente relacionado con la formación de una capa de sílice y corrobora los resultados obtenidos por ATG en el apartado anterior. Respecto a la posición de la banda LO₃, se observa en la Tabla 3-2 que primero aumenta y luego disminuye para la muestra 5-MPS (1253 cm⁻¹). Esto se debe, en este último caso, a que pequeños fragmentos del MPS policondensado e incorporado a la superficie de la NFC se han podido unir, de modo que sí que aportan intensidad a esta

banda y, por lo tanto, disminuye el espesor medio de la capa de sílice responsable de la misma, hecho que se traduce en un desplazamiento a menor número de onda.

Otro aspecto llamativo es que la deformación del grupo $C=CH_2$ (1345 cm^{-1}) sólo se observa en las muestras con mayor cantidad de MPS incorporado, mientras que la tensión del mismo grupo (1605 cm^{-1}) aparece siempre. Esto se debe a la interacción π - π de tipo “*stacking*” entre el grupo $C=C$ y las capas de grafeno de la superficie de la NFC. En este sentido, Ligner y col. [215] demostraron que la interacción entre los enlaces $C=C$ y diferentes tipos de superficies de carbono puede llegar a ser fuerte. La existencia de esta interacción puede impedir el modo normal de vibración de deformación en el plano del grupo $C=CH_2$, pero no el modo normal de vibración de tensión, el cual es mucho más energético. De este modo, se observa que las primeras moléculas incorporadas de MPS interaccionan con la superficie de la NFC mientras que, a medida que se incorpora más MPS, aumenta la proporción de moléculas que están libres de interacción. Además, la banda asignada a la deformación en el plano de los enlaces $C=CH_2$ se desplaza desde 1345 cm^{-1} (0.5-MPS) hasta 1373 cm^{-1} (5-MPS) al aumentar la cantidad de MPS incorporado. En este mismo sentido, se observa que la intensidad de la deformación respecto a la tensión de este enlace aumenta a medida que se incorpora más MPS. Esta relación es de aproximadamente 2 en los espectros de MPS sin hidrolizar o hidrolizado y polimerizado (Figura 3-4), mientras que en los espectros de diferencia de NFC recubierta de MPS es siempre inferior, lo que indica que una cierta cantidad de grupos $C=C$ permanecen interaccionando con los planos de grafeno de la superficie de la NFC.

Como puede verse en la Figura 3-4 y se recoge en la Tabla 3-2, la posición de las bandas asignadas a la tensión de los enlaces $C=C$ y $C=O$ del MPS en los espectros de MPS sin hidrolizar o hidrolizado-polimerizado se encuentran a mayor número de onda que en de la NFC recubierta de MPS. Esto se debe, nuevamente, a la interacción de la cadena metacriloxi del MPS con la superficie de la NFC, interacción que experimentan la mayor parte de las moléculas de MPS si la cantidad incorporada es pequeña, mientras que la proporción de moléculas que interaccionan con la NFC disminuye si la cantidad de MPS incorporada se incrementa.

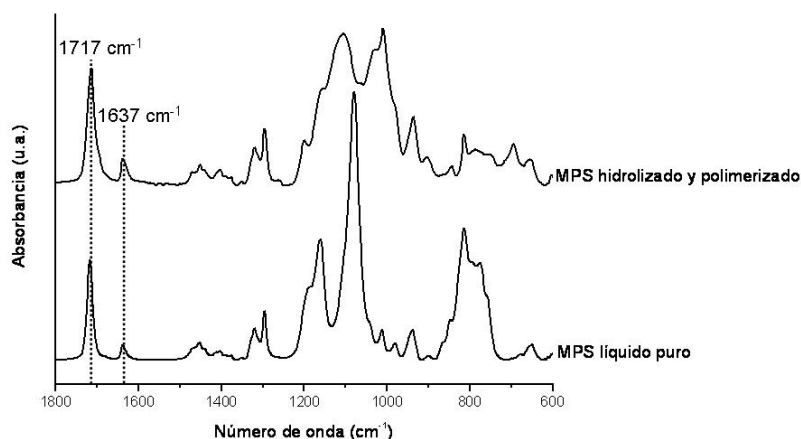


Figura 3-4. Espectro FTIR-ATR de MPS líquido puro y de MPS hidrolizado y polimerizado.

Otro aspecto a tener en cuenta en los espectros de la NFC recubierta con MPS es la intensidad relativa de las bandas C=O y C=C respecto a la que presenta el MPS, ya sea líquido puro o hidrolizado y polimerizado. La relación de intensidades de estas bandas en el MPS líquido puro y en el hidrolizado-polimerizado es de aproximadamente 7 y 5 respectivamente (Tabla 3-2), mientras que cuando el MPS está adsorbido sobre la superficie de la NFC dicha relación depende de la cantidad de MPS, como puede verse en la Figura 3-5. El hecho de que en todos los casos la relación $I(\nu_{\text{C=O}})/I(\nu_{\text{C=C}})$ sea inferior indica que las moléculas del MPS están interaccionando con la superficie de las NFC, si bien a medida que hay más MPS adsorbido más moléculas se encuentran libres de interacción.

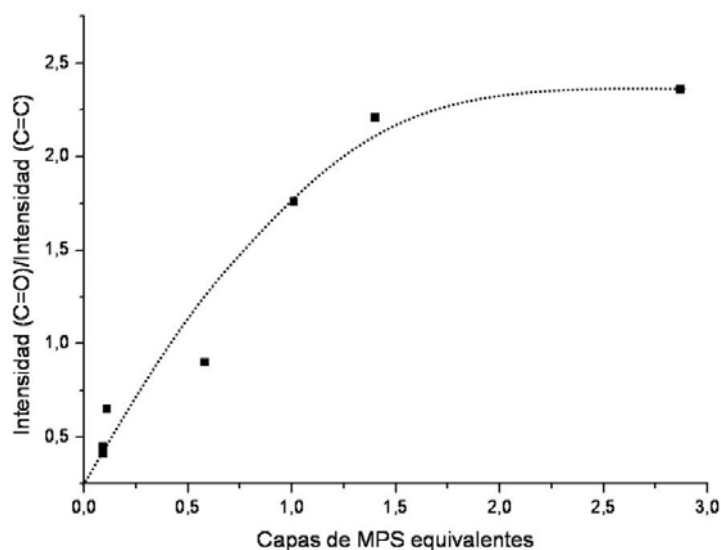


Figura 3-5. Relación de intensidad de las bandas asociadas a la tensión de los enlaces C=O y C=C frente al número de capas de MPS equivalentes. La línea punteada es sólo orientativa.

Por último, se observa que la banda C=O no sólo aumenta en intensidad relativa al incrementarse la cantidad de MPS incorporada, sino que también se desplaza a mayor número de onda. Esto se debe a que el MPS tiende a interaccionar con los grupos oxigenados de la superficie de la NFC formando enlaces de hidrógeno [183, 188, 216]. Así, a medida que se incorpora más MPS aumenta la proporción de moléculas con este grupo libre de interacción.

Vamos a analizar ahora al silano VTS. En los espectros diferencia FTIR-ATR de NFC-VTS (Figura 3-3) se observan entre 900 y 980 cm^{-1} las bandas asignadas a los grupos silanol. A 1076 y 1185 cm^{-1} se encuentran las bandas asignadas a los modos TO_3 y LO_4 de los enlaces Si-O-Si. Centrada a 1230 cm^{-1} se observa el modo LO_3 únicamente para el espectro con la máxima cantidad de VTS incorporada. Por último, a 1374 y 1609 cm^{-1} se observan la deformación en el plano y la tensión del grupo vinilo del VTS, respectivamente.

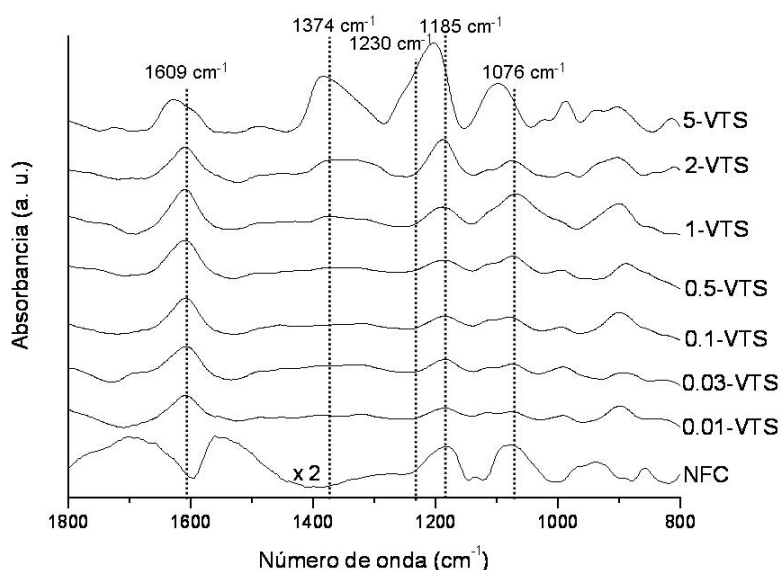


Figura 3-6. Espectro FTIR-ATR de NFC y espectros diferencia FTIR-ATR de NFC recubierta con diferentes cantidades de VTS.

De forma análoga al recubrimiento con MPS, en los espectros de la NFC recubierta con VTS se observan las bandas asignadas a los grupos silanol así como las asignadas a los modos TO_3 y LO_4 , lo que indica que se ha producido la hidrólisis de los alcóxidos para dar grupos silanol y que algunos de estos grupos han policondensado para dar enlaces siloxano formando una o varias capas de polisiloxano. Se observa además que, al aumentar la cantidad de VTS incorporado, las bandas TO_3 y LO_4 se desplazan desde 1076 y 1185 cm^{-1} hasta 1098 y 1203 cm^{-1} ,

respectivamente (Tabla 3-3). En este caso el desplazamiento de estas bandas a mayor número de onda es aproximadamente el doble que en el caso del MPS. Este hecho se debe a que el grupo no hidrolizable del VTS es mucho menor, por lo que la formación de una red tridimensional de sílice se encuentra con menor impedimento estérico.

Tabla 3-3. Posición e intensidades relativas de las bandas más significativas de los espectros diferencia FTIR-ATR de NFC recubierta de VTS, VTS líquido (VTS) y VTS hidrolizado y polimerizado (VTS-hidr).

MUESTRA	Posición TO ₃ (cm ⁻¹)	Posición LO ₄ (cm ⁻¹)	Posición LO ₃ (cm ⁻¹)	$\frac{I(LO_3)}{I(TO_3)}$	Posición δ C=C (cm ⁻¹)	Posición ν C=C (cm ⁻¹)	$\frac{I(\delta C=C)}{I(\nu C=C)}$
0.01-VTS	1076	1185	-	-	-	1609	-
0.03-VTS	1074	1185	-	-	-	1607	-
0.1-VTS	1081	1186	-	-	-	1608	-
0.5-VTS	1074	1187	-	-	-	1609	-
1-VTS	1069	1189	-	-	1374	1609	0.40
2-VTS	1075	1188	-	-	1367	1609	0.65
5-VTS	1098	1203	1230	1.36	1384	1627	1.71
VTS					1407	1598	2.45
VTS-hidr					1408	1602	2.00

En los casos en los que las bandas se solapan su posición e intensidad relativa se obtiene por deconvolución gaussiana.

En relación con la NFC recubierta con VTS, la banda LO₃ sólo se observa para la muestra con la mayor cantidad de VTS, lo que es debido a que este silano se incorpora hasta tres veces menos que el MPS (Tabla 3-1). La posición de esta banda indica que la capa de sílice formada en este caso tiene un espesor medio inferior a la que se origina con el MPS. El hecho de que la intensidad relativa de esta banda sea equivalente a la que se observa en la muestra 5-MPS indica que, en este caso, se recubre una superficie similar de NFC. Sin embargo su espesor medio es necesariamente menor ya que la cantidad incorporada es mucho menor, como indica su posición centrada a menor número de onda.

Otro aspecto a destacar es que se observa nuevamente la banda asignada a la tensión del grupo vinilo para cualquier cantidad de VTS incorporada, mientras que la banda correspondiente a la deformación en el plano de este grupo sólo se observa para las mayores incorporaciones de silano. Este resultado, de forma análoga a lo comentado con anterioridad para el MPS, se relaciona con la orientación de las moléculas de VTS sobre la superficie de la NFC. Así, se puede afirmar que las primeras moléculas de VTS se incorporan sobre la superficie de la NFC con el grupo vinilo dirigido hacia la misma, de manera que se produce la interacción π - π de tipo “stacking” con los planos de grafeno. Después, a medida que se incorpora un mayor

número de moléculas de VTS, aumenta la proporción de ellas con el grupo vinilo orientado hacia el exterior, de modo que dicha interacción no se produce. En este sentido, se observa que tanto la deformación como la tensión de este grupo se desplazan a mayor número de onda a medida que aumenta la cantidad de VTS incorporada, al tiempo que aumenta la intensidad relativa de la deformación llegando, incluso, a ser más intensa que la tensión en el espectro de la muestra 5-VTS. Sin embargo, se observa que las posiciones de estas bandas no alcanzan el valor que se observa en el espectro del VTS líquido puro o hidrolizado y polimerizado mostrado en la Figura 3-7.

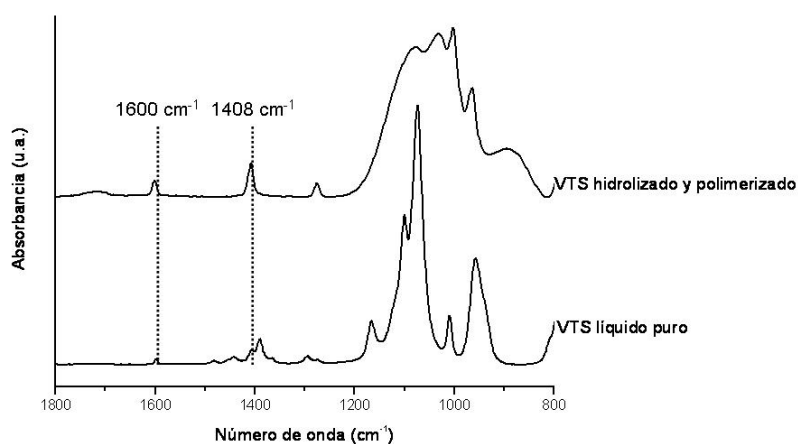


Figura 3-7. Espectro FTIR-ATR de MPS líquido puro y de VTS hidrolizado y polimerizado.

Por otro lado, la relación $I(\delta_{C=C})/I(\nu_{C=C})$ aumenta al incrementarse la cantidad de VTS incorporada, pero no se llega a alcanzar la relación de intensidades que se observa en los espectros de VTS puro o hidrolizado y polimerizado, en los cuales la intensidad de la deformación es aproximadamente el doble que la de la tensión. Esto confirma que parte de las moléculas de VTS permanecen con su grupo vinilo interaccionando con los planos de grafeno de la NFC aunque la cantidad de VTS incorporada sea la máxima alcanzada.

Más adelante, en la Figura 3-10 se mostrará de forma esquemática la orientación relativa que adoptan estos silanos respecto a la superficie de la NFC en función de la cantidad de silano adsorbida sobre la superficie de la misma.

3.1.3 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K

Las isotermas de las NFC recubiertas con MPS o VTS son todas de tipo IV [217], mesoporosas, con bucle de histéresis de tipo H3, lo que se relaciona con la condensación capilar en mesoporos con forma de rendija como los que se pueden formar entre nanofibras adyacentes [218-220].

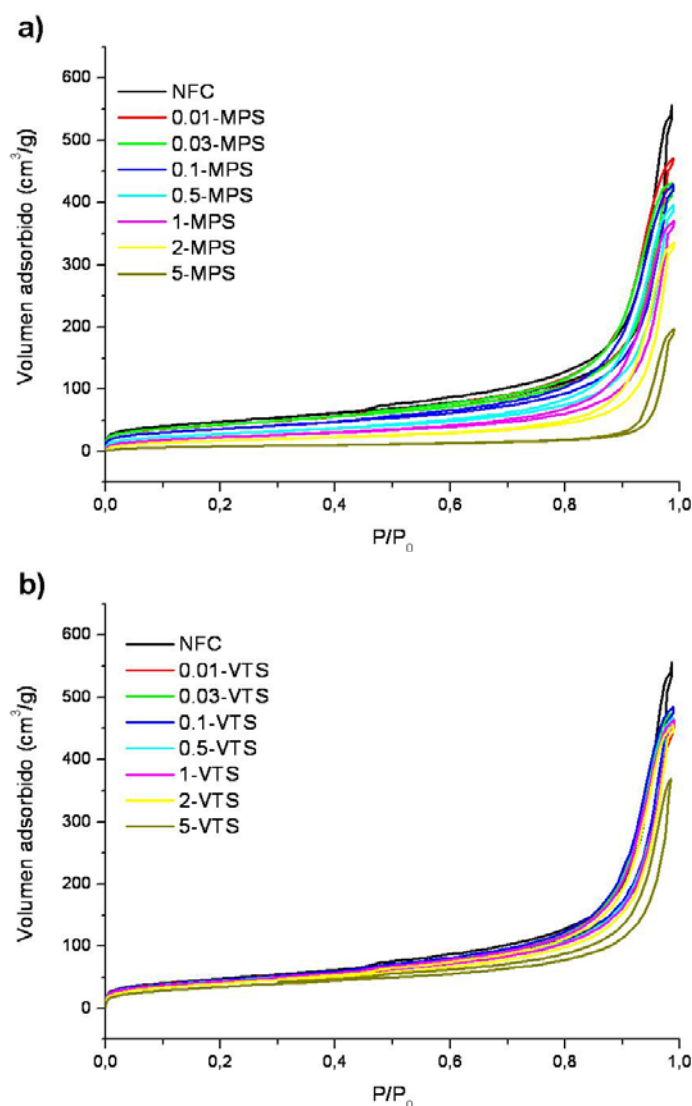


Figura 3-8. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de NFC recubierta con diferentes cantidades de MPS (a) o VTS (b).

En la Tabla 3-4 se dan los resultados obtenidos. En dicha Tabla se observa que el volumen total de N_2 adsorbido disminuye al incrementarse la cantidad de silano incorporado, al igual que el área BET (S_{BET}) o el área de mesoporos (MS_{BJH}), siendo esta disminución más acusada si el recubrimiento es con MPS. Del mismo modo se

observa que el volumen de mesoporos (V_{BJH}) disminuye a medida que se incrementa la cantidad de silano incorporado.

Tabla 3-4. Valores de área BET (S_{BET}), superficie específica de mesoporos (MS_{BJH}), diámetro de poro medio (d_{BJH}) y volumen de mesoporos (V_{BJH}) de la NFC original y recubierta con MPS y VTS.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Rama de adsorción			
		MS_{BJH} (m^2/g)	$S_{BET} - MS_{BJH}$ (m^2/g)	d_{BJH} (nm)	V_{BJH} (cm^3/g)
NFC	169.5	147.9	21.6	22.1	0.84
0.01-MPS	154.1	147.9	6.2	18.8	0.70
0.03-MPS	154.3	144.4	9.9	17.5	0.63
0.1-MPS	131.4	130.8	0.6	19.4	0.64
0.5-MPS	107.7	102.7	5.0	21.9	0.59
1-MPS	89.8	85.2	4.6	24.7	0.56
2-MPS	67.6	64.8	2.8	30.0	0.51
5-MPS	29.9	29.6	0.3	40.3	0.30
0.01-VTS	162.7	145.3	17.4	18.3	0.67
0.03-VTS	158.8	143.9	14.9	19.2	0.69
0.1-VTS	163.4	151.9	11.5	18.8	0.71
0.5-VTS	156.6	145.3	11.3	18.9	0.67
1-VTS	153.7	140.5	13.2	19.4	0.68
2-VTS	143.5	134.6	8.9	20.0	0.67
5-VTS	124.8	113.5	11.3	21.2	0.54

La diferencia entre los valores S_{BET} y MS_{BJH} se puede asociar a la presencia de microporos. Así, se observa que mientras que en la NFC recubierta con VTS permanecen accesibles al N_2 aproximadamente la mitad de los microporos iniciales, en la recubierta de MPS éstos son recubiertos casi por completo. Esto indica que no sólo los silanos interaccionan con la superficie de la NFC de forma diferente sino que además estas interacciones se producen preferentemente en diferentes lugares de dicha superficie. Se puede asumir que los grupos oxigenados de la superficie de la NFC se deben encontrar mayoritariamente en los lugares donde la capa de grafeno termina o existe alguna discontinuidad, como en los microporos. Así, el MPS recubre preferentemente estos lugares de la superficie de la NFC mientras que el VTS se localiza en las zonas de las capas de grafeno libres de defectos.

Además, se observa que mientras que con el recubrimiento de VTS el d_{BJH} se mantiene, con el recubrimiento de MPS casi se duplica dicho valor, debido a que son los poros de menor tamaño los que son preferentemente recubiertos.

Estos resultados se confirman mediante las distribuciones de tamaño de poro (Figura 3-9). En estas distribuciones se observa que el recubrimiento de MPS disminuye enormemente el volumen de poro asociado a los poros de menor tamaño,

llegando a recubrir por completo los poros de menos de 10 nm de diámetro. Sin embargo, en las muestras recubiertas de VTS permanecen poros sin recubrir de todos los tamaños.

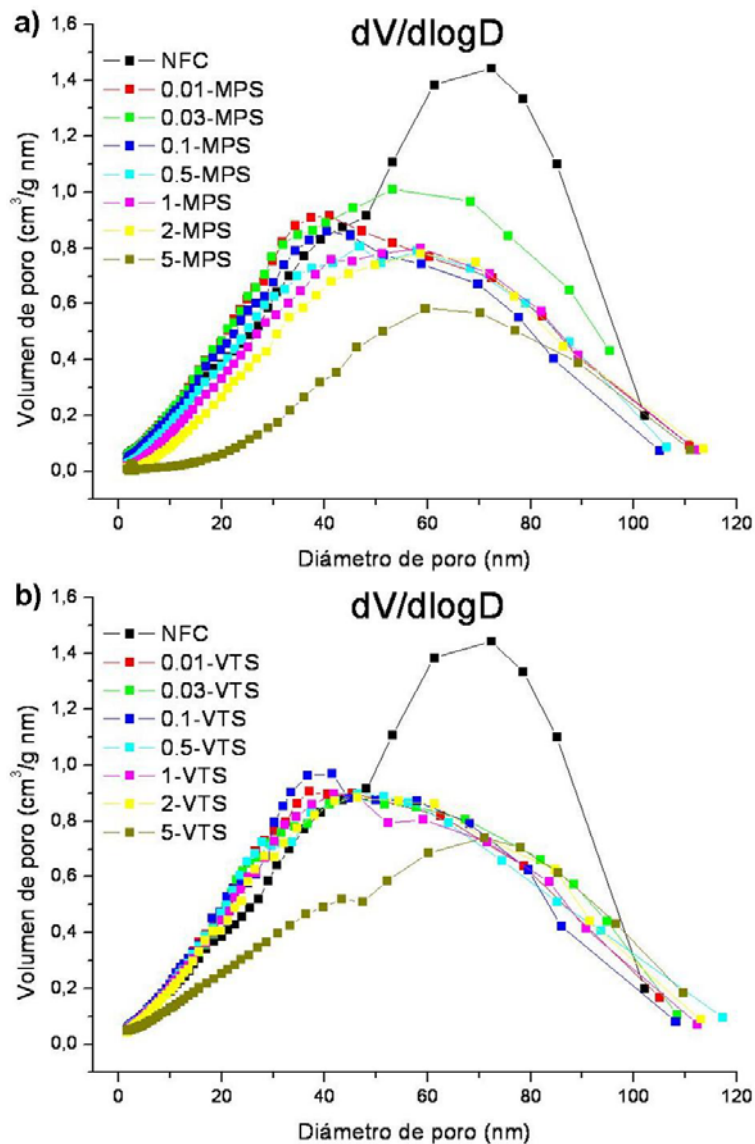


Figura 3-9. Distribuciones de tamaño de poro de NFC original y recubierta con diferentes cantidades de MPS (a) y VTS (b). Las distribuciones de tamaño de poro han sido obtenidas de la rama de adsorción de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K mediante el método BJH.

A partir del análisis de estos resultados se puede establecer una aproximación de la orientación que adoptan estos silanos en función de la cantidad incorporada respecto a la superficie de la NFC, como se muestra a continuación, en la Figura 3-10.

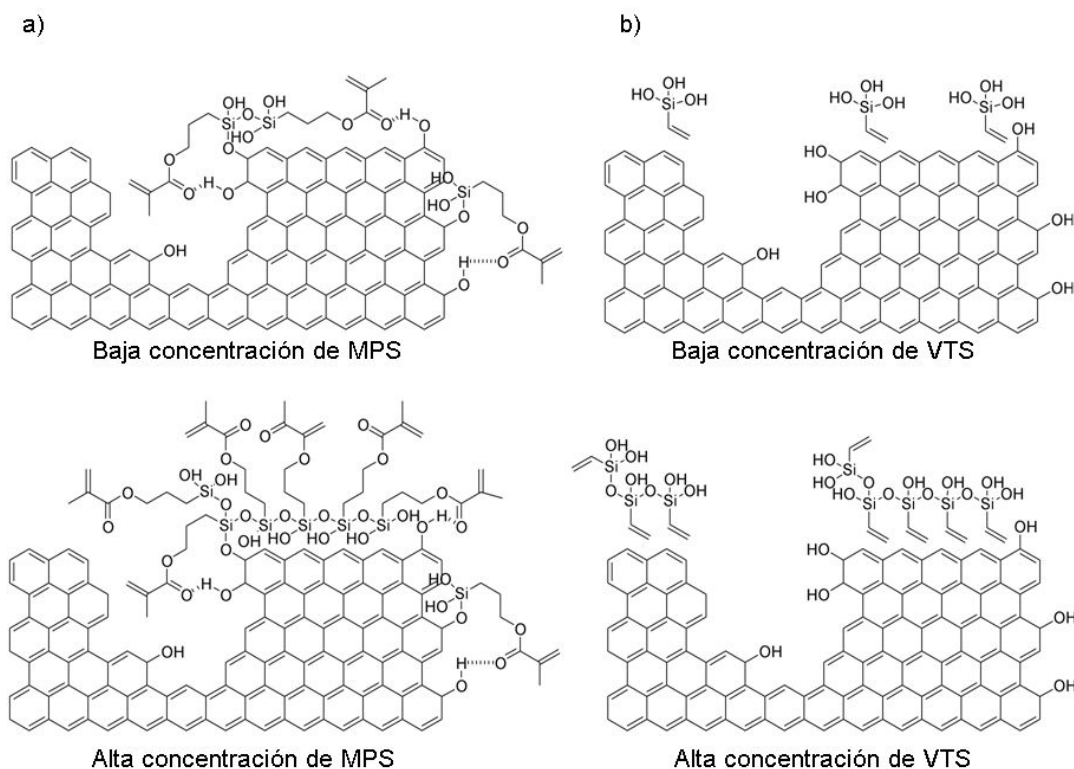


Figura 3-10. Aproximación esquemática de la orientación que adoptan las moléculas de MPS (a) y VTS (b) en función de la cantidad de agente de acoplamiento de tipo silano incorporado.

Según este esquema se puede considerar que el MPS interacciona preferentemente con los grupos oxigenados de la superficie de la NFC, los cuales podemos asumir que son más numerosos en los microporos, siendo éstos paulatinamente recubiertos. Pequeñas cantidades de MPS incorporadas adoptan una disposición horizontal o paralela respecto a la superficie de la NFC. En este caso hay interacción de los grupos C=O del MPS con los grupos oxigenados de la NFC mediante enlace de hidrógeno y de la insaturación con las capas de grafeno de la superficie de la NFC. Sin embargo, si la cantidad de MPS incorporada se incrementa, las nuevas moléculas incorporadas se orientan en vertical o de forma perpendicular respecto a la superficie de la NFC, de modo que aumenta la proporción de moléculas de MPS que no experimentan interacción con la superficie de la NFC.

En el caso del VTS la interacción se da únicamente con los planos de grafeno de la NFC y ésta ocurre, preferentemente, en las zonas libres de defectos, de modo que los microporos permanecen sin recubrir. De forma análoga, las primeras moléculas de

VTs adoptan una disposición horizontal o paralela respecto a la superficie de la NFC de modo que hay interacción π - π de tipo “*stacking*” del grupo vinilo del VTs con los planos de grafeno. Sin embargo, si la cantidad de VTs incorporada se incrementa, las nuevas moléculas se orientan en vertical o de forma perpendicular respecto a la superficie de la NFC, aumentando la proporción de moléculas de VTs que no experimentan interacción.

En los dos casos se observa la formación de una capa de sílice sobre la superficie de la NFC si la cantidad incorporada es suficientemente elevada.

3.1.4 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

Las NFCs recubiertas con MPS muestran una superficie menos rugosa y se llega, incluso, a observar la unión de fibras adyacentes por el propio MPS. Por otro lado, debido a la pequeña cantidad de VTs que se incorpora sobre la superficie de la NFC, no se observan cambios respecto a la NFC original llegándose, incluso, a observar nanofibras con sus extremos abiertos. En ningún caso se observan aglomerados y los recubrimientos parecen ser uniformes.

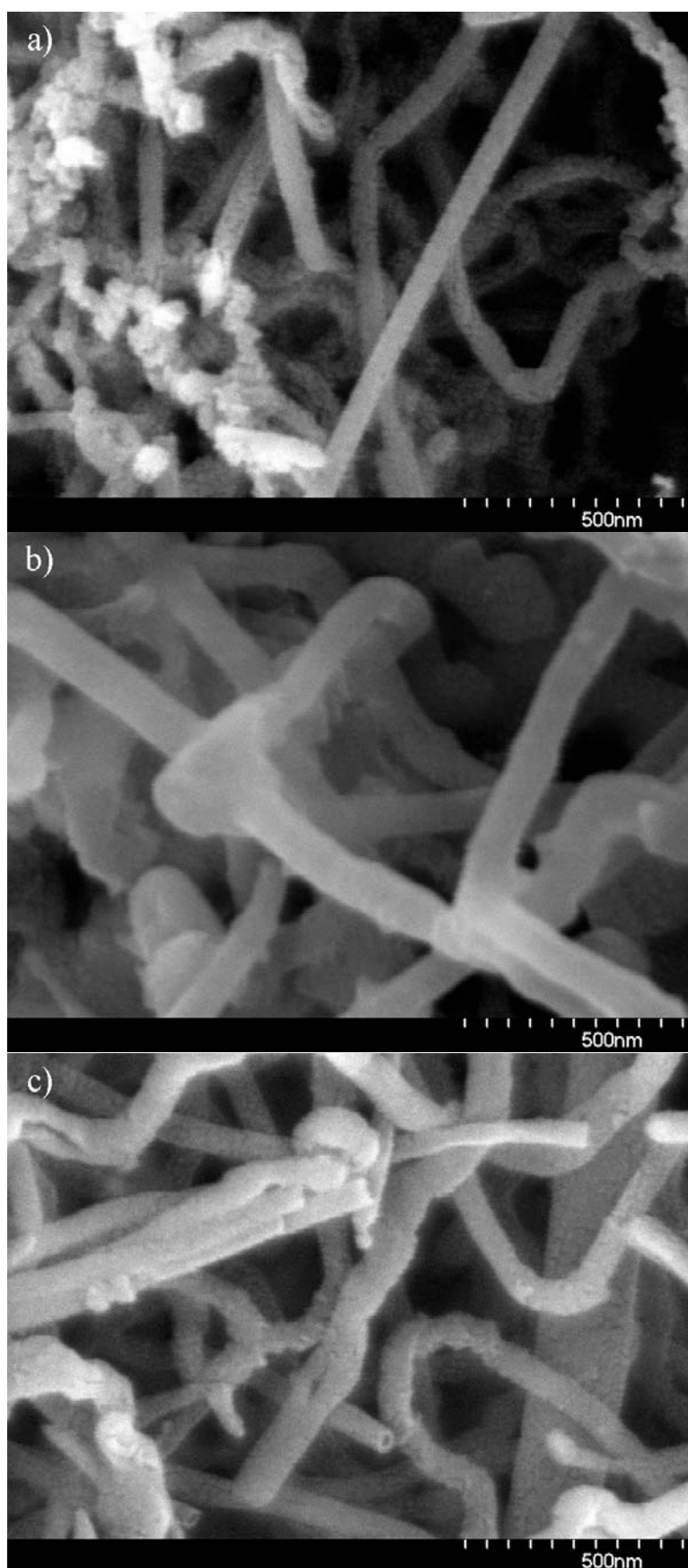


Figura 3-11. Imágenes obtenidas mediante FE-SEM de NFC (a), NFC tratada con MPS al 5% en peso (b) y NFC tratada con VTS al 5% en peso (c).

3.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En las imágenes obtenidas por TEM se puede distinguir el interior hueco de la estructura sólida exterior formada por capas de grafeno. En la imagen correspondiente a la NFC original (Figura 3-12a) se observa que no hay ningún recubrimiento sobre la superficie de la NFC, mientras que el recubrimiento de silano se aprecia con claridad en las imágenes correspondientes a la NFC recubierta (Figura 3-12b, c y d).

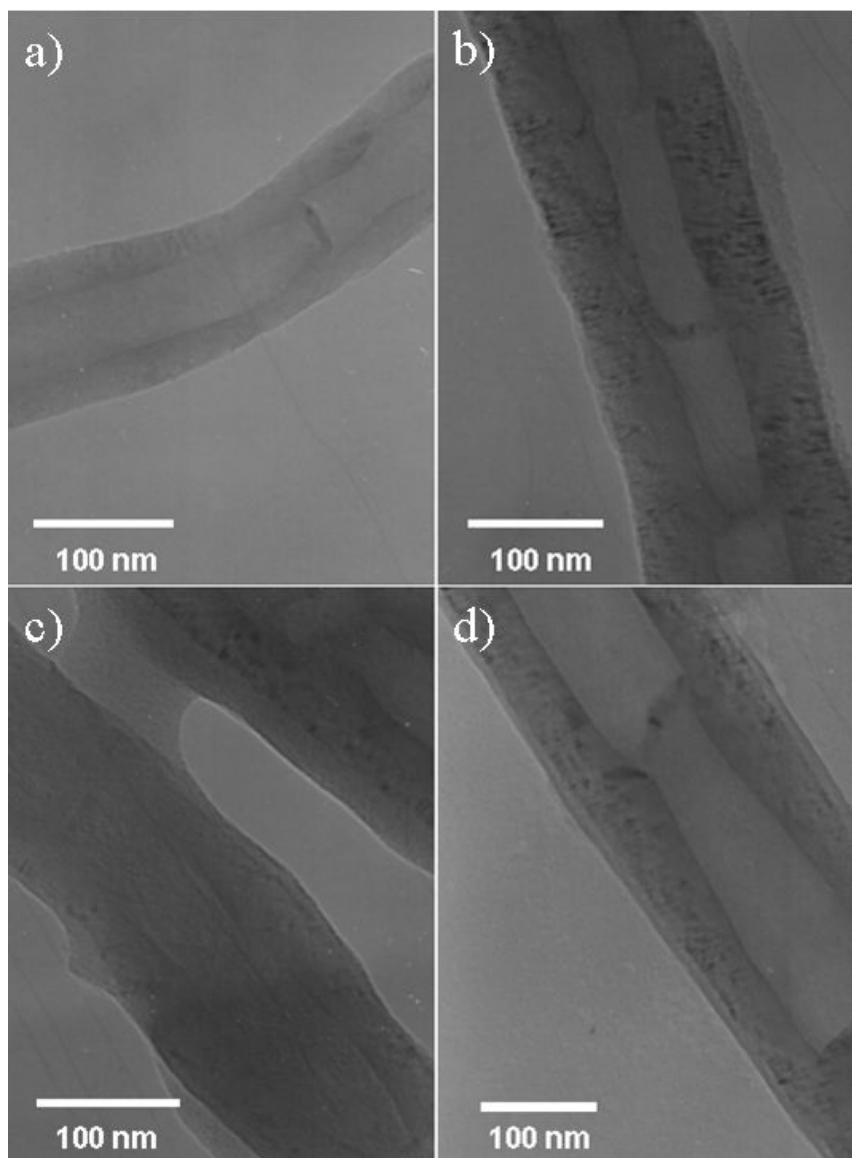


Figura 3-12. Imágenes obtenidas mediante TEM convencional de NFC (a) NFC tratada con MPS al 5% en peso (b y c) y NFC tratada con VTS al 5% en peso (d).

El recubrimiento de VTS resulta más homogéneo que el de MPS, presumiblemente debido a que la cantidad de silano incorporada es mucho menor. El recubrimiento de MPS muestra zonas de espesor variable. En algunos casos el

recubrimiento de MPS un nanofilamentos adyacentes (ver Figura 3-12c), como ya se ha observado mediante FE-SEM (ver Figura 3-11b). El espesor del recubrimiento de MPS es mayor del que se alcanza al recubrir la NFC con VTS en las mismas condiciones. Esto corrobora los resultados obtenidos mediante ATG respecto a la cantidad incorporada de cada agente de acoplamiento (ver Tabla 3-1) así como los diferentes desplazamientos de la banda asociada al modo LO_3 observados para cada silano mediante espectroscopía FTIR-ATR.

Estas mismas muestras han sido observadas también mediante TEM de alta resolución (HRTEM). Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 3-13.

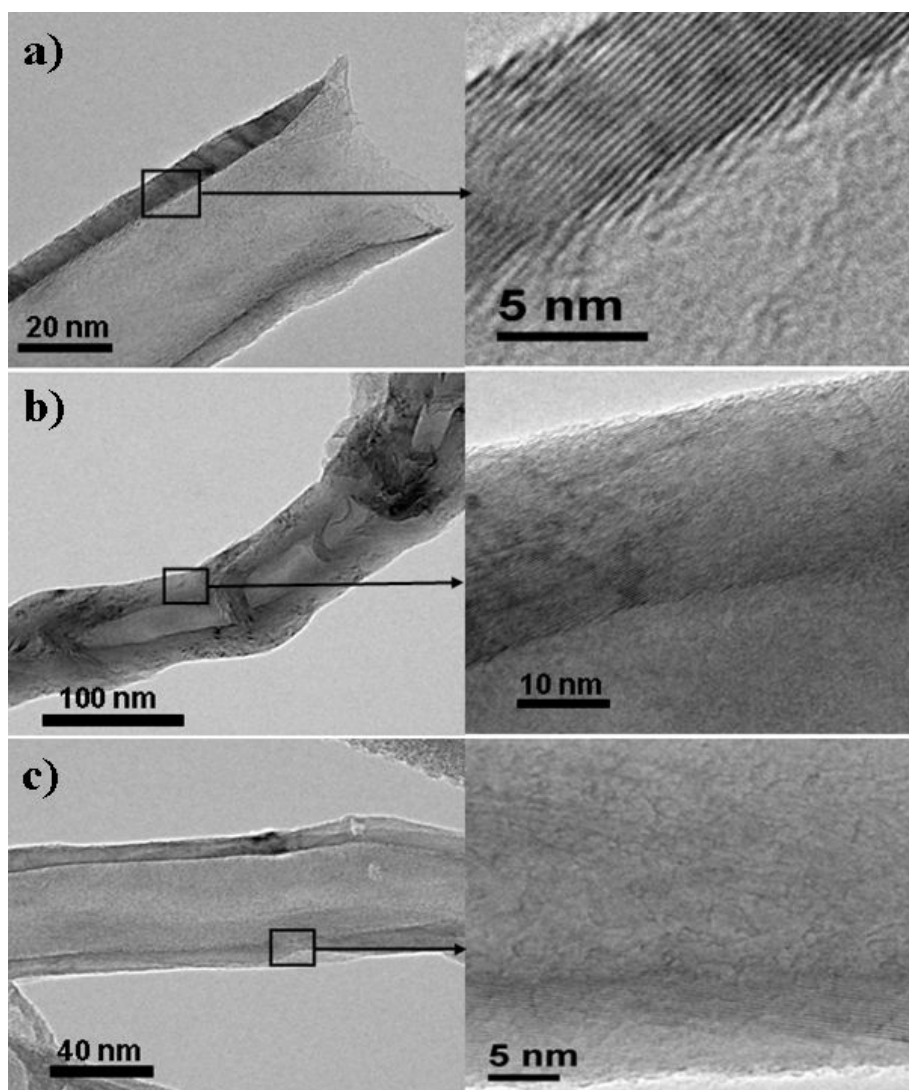


Figura 3-13. Imágenes obtenidas mediante HRTEM de NFC original (a), NFC tratada con MPS al 5% en peso (b) y NFC tratada con VTS al 5% en peso (c).

En las imágenes de la NFC original obtenidas mediante HRTEM se observan con claridad los planos de grafeno, mostrando la orientación oblicua respecto al eje de

la NFC, propia de una estructura tipo “*stacked cup*” [201]. Sin embargo, en la NFC recubierta de agente de acoplamiento esto no sucede, lo cual debe atribuirse al recubrimiento de MPS o VTS.

Además, en las imágenes de la NFC recubierta de agente de acoplamiento se observa que los canales internos son más estrechos y las paredes de grafeno más gruesas que en la NFC. Este efecto se observa en mayor medida en las imágenes correspondientes a la NFC recubierta de MPS, ya que este silano se incorpora en mayor medida. Este aumento del espesor de las paredes formadas por capas de grafeno debe estar ocasionado por el recubrimiento de agente de acoplamiento de tipo silano.

3.1.6 Análisis de la dispersión de nanofibras de carbono mediante espectroscopía UV/Vis

En este apartado se ha analizado la dispersión de las NFC originales o modificadas por MPS o VTS tanto en agua como en estireno. Las suspensiones en agua no son estables y al cabo de sólo 30 minutos tanto la NFC original como la recubierta de silano han sedimentado (Figura 3-14a). Se observa una mayor velocidad de sedimentación para la muestra recubierta de MPS, lo que puede ser atribuido a la formación de agregados, ya que se ha observado que este recubrimiento puede adherir nanofibras adyacentes, como ya se ha visto mediante FE-SEM (Figura 3-11b) y TEM (Figura 3-12c). Sin embargo, la NFC recubierta de VTS muestra un comportamiento muy similar al de la NFC sin recubrir debido a la débil interacción entre el VTS y la superficie de la NFC.

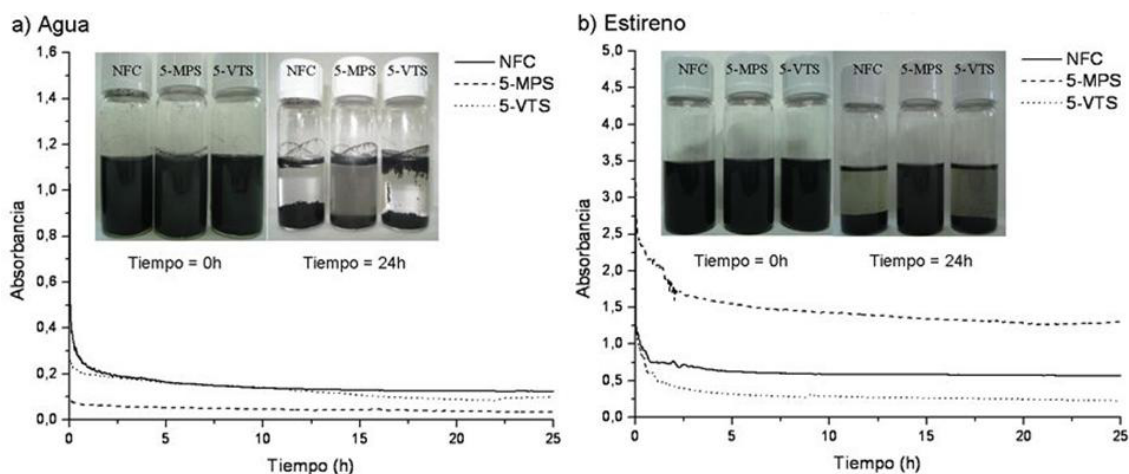


Figura 3-14. Absorbancia a 667 nm de la NFC original y recubierta con la máxima cantidad de MPS y VTS en agua (a) y estireno (b).

Las suspensiones en estireno son más estables que en agua. En el caso del VTS la sedimentación es más rápida que en la NFC sin recubrir. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que los grupos silanol son polares y quedan orientados hacia el exterior en aquellas zonas donde la NFC no ha sido recubierta con múltiples capas. Estos grupos polares, en un disolvente apolar como el estireno, tienden a formar aglomerados de NFC de manera que se aumenta la velocidad de sedimentación.

Por otro lado, la suspensión en estireno de NFC recubierta de MPS resulta muy estable, permaneciendo sin sedimentar durante al menos 24h. En este caso la cadena orgánica que queda expuesta es menos polar que los grupos silanol de la NFC recubierta de VTS y, por lo tanto, la estabilidad de las suspensiones en estireno de la NFC recubierta de MPS es superior a la de la NFC no recubierta o recubierta con VTS. De este modo, el grupo no hidrolizable del MPS puede estabilizarse interaccionando con el estireno, de forma que no se forman aglomerados de NFC y por lo tanto sedimenta en menor medida y a menor velocidad que la NFC original o recubierta de VTS.

3.1.7 Conclusiones parciales

A partir de los resultados obtenidos en este apartado de la tesis, se ha podido cuantificar la cantidad de silano incorporado mediante ATG, observándose que el MPS se incorpora hasta tres veces más que el VTS. Si la cantidad de silano incorporado es suficientemente elevada se ha observado la formación de una capa interna que se degrada a una temperatura superior.

Se ha podido determinar la disposición de los dos silanos respecto a la superficie de la NFC utilizando FTIR-ATR. En ambos casos se ha observado interacción si la cantidad de silano incorporada es pequeña, lo que se atribuye con una disposición horizontal, mientras que si la cantidad de silano incorporado es elevada se observa que disminuye la interacción de los silanos con la superficie de la NFC, lo que se relaciona con una disposición vertical del silano sobre la superficie de la NFC.

La posición de la banda C=O revela que el MPS forma enlace de hidrógeno con los grupos oxigenados si la cantidad incorporada es pequeña (1665 cm^{-1}), mientras que si la cantidad de MPS es elevada estos grupos se encuentran mayoritariamente

libres (1686 cm^{-1}). En el caso del VTS, la interacción que se ha observado es π - π de tipo “*stacking*”. La tensión del grupo C=C aparece en todos los casos mientras que la deformación sólo se observa si la cantidad de VTS incorporada es elevada, indicando que no hay interacción.

Además, se ha determinado la formación de una capa de sílice sobre la superficie de la NFC mediante el análisis de la posición e intensidad relativa de la banda asignada al modo LO_3 de los enlaces Si-O-Si.

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se ha observado que el recubrimiento de MPS tapa los microporos mientras que el de VTS no lo hace. Esto se ha relacionado con los diferentes lugares sobre los que se adsorben los silanos debido a su diferente interacción.

Mediante TEM y HRTEM se ha observado el recubrimiento formado, habiéndose podido relacionar dicho recubrimiento con la estabilidad de las suspensiones en agua o estireno.

3.2 Eliminación del agente de acoplamiento de tipo silano fisisorbido sobre la superficie de la NFC

Como se ha comentado en la introducción de esta tesis, cuando un agente de acoplamiento de tipo silano está fisisorbido sobre la superficie de un refuerzo cualquiera puede disminuir la eficacia en la transmisión del esfuerzo mecánico a la matriz polimérica. Esto mismo puede ocurrir cuando las NFC se organofilizan con los agentes de acoplamiento MPS y VTS. Es por esto por lo que puede resultar conveniente eliminar dicho silano fisisorbido de la superficie de la NCF permitiendo que se mantengan aquellas moléculas de silano que están quimisorbidas. En el apartado anterior (apartado 3.1) se ha demostrado la existencia en los dos silanos la presencia de moléculas fisisorbidas y quimisorbidas a la superficie de las NFC, así pues, en este nuevo apartado de la tesis se investigará la eliminación de las primeras. Para eliminar el silano fisisorbido se han seleccionado las muestras que tienen mayor cantidad de silano incorporado (5-MPS o 5-VTS) puesto que son las que más silano fisisorbido presentan. A estas muestras se las ha tratado en presencia de agua o etanol a temperatura ambiente, durante diferentes periodos de tiempo para intentar eliminar las moléculas fisisorbidas.

La cantidad del silano fisisorbido que es eliminado así como la disposición del que permanece quimisorbido sobre la superficie de la NFC se estudiará mediante ATG, espectroscopía FTIR-ATR, isothermas de adsorción-desorción de N₂ y microscopía electrónica.

3.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

En la Figura 3-15 se muestran las curvas ATGs de las NFC recubiertas con MPS o VTS tratadas en agua o etanol. En estas curvas se observa que la cantidad de silano desorbida es pequeña en el caso del MPS ya que todas las curvas son muy parecidas, mientras que en el caso del VTS es mayor, pues se pueden diferenciar unas curvas de otras. Este resultado indica que existen distintas cantidades de silano fisisorbido dependiendo del tipo de silano utilizado para organofilizar la NFC.

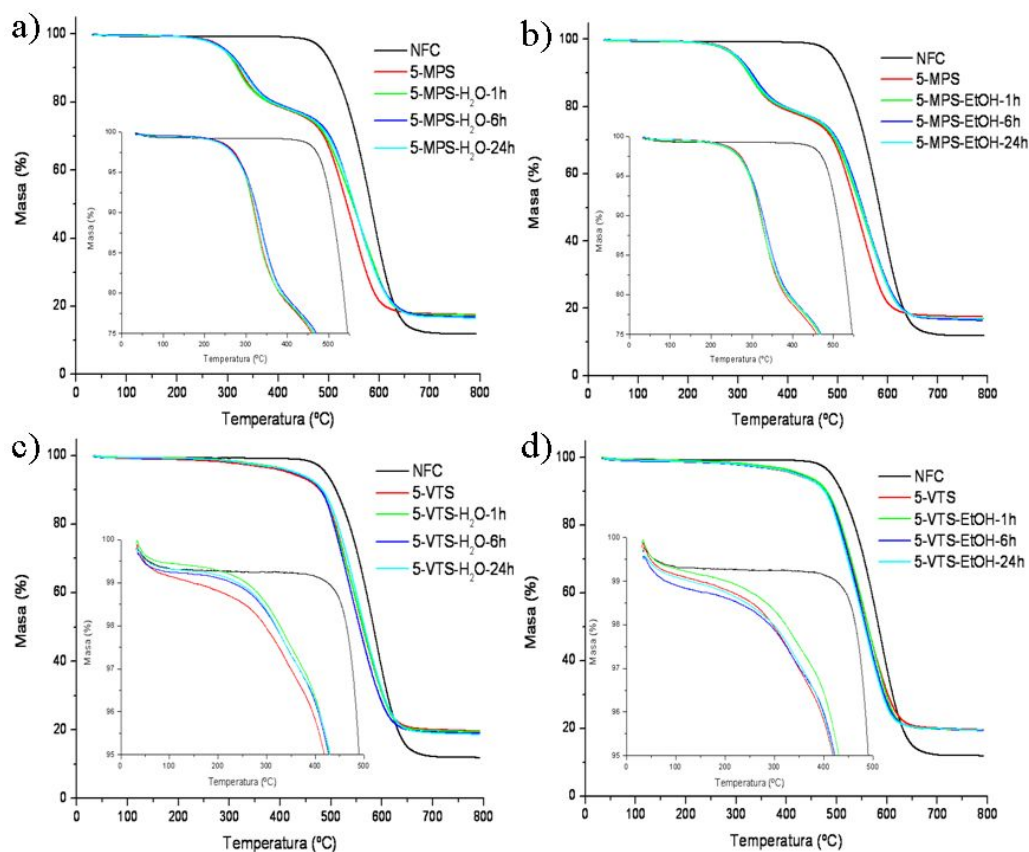


Figura 3-15. ATGs de 5-MPS tratada en agua (a) o en etanol (b) y de 5-VTS tratada en agua (c) o en etanol (d) durante diferentes tiempos.

A partir de la primera derivada respecto al tiempo del ATG (Figura 3-16) se han determinado los valores de IDT y EDT así como la cantidad de silano desorbida (Tabla 3-5) en cada intervalo de temperaturas.

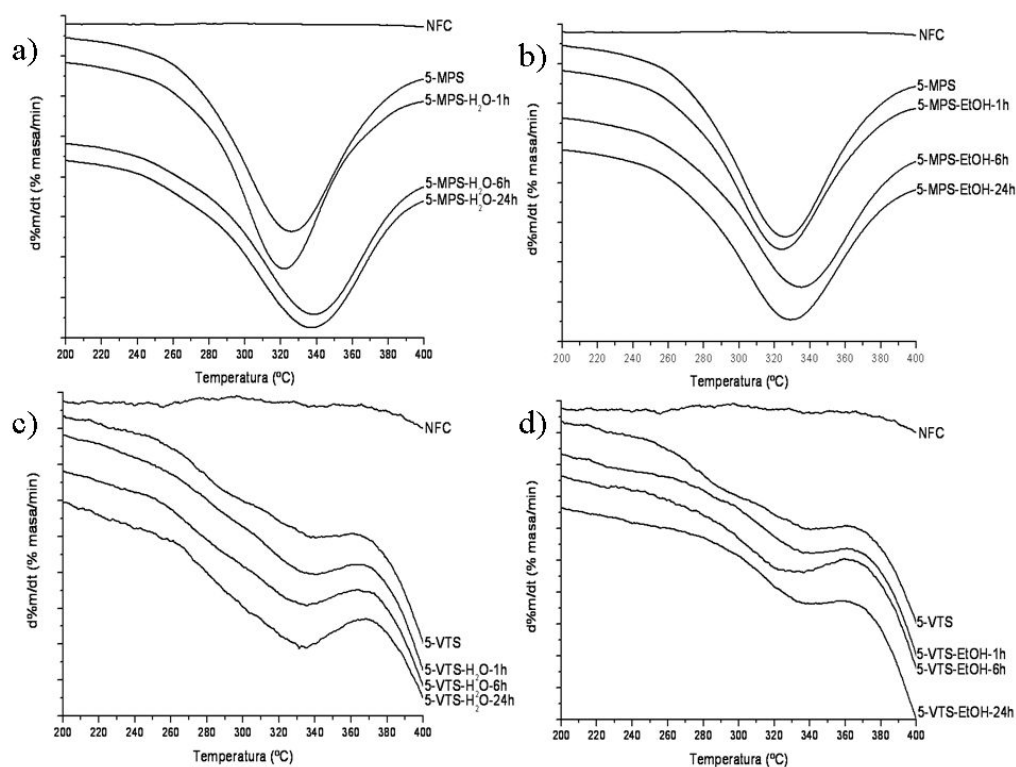


Figura 3-16. Primera derivada respecto al tiempo de los ATGs de 5-MPS tratada en agua (a) o en etanol (b) y 5-VTS tratada en agua (c) o en etanol (d) durante diferentes tiempos.

Tabla 3-5. Valores obtenidos de los ATGs de la NFC recubierta con MPS o VTS tras el tratamiento en agua o etanol.

				Intervalo de temperatura ^a		T _{máx} (°C) ^a		ELS ^b	Silano desorbido (%)
				IDT (°C)	EDT (°C)	1 ^a pérdida	2 ^a pérdida		
NFC				450	682	588	-	-	-
MPS	-	-	5-MPS	221	412	274	325	2.93	-
	H ₂ O	1 h	MH-1h	216	412	270	322	2.91	0.6
		6 h	MH-6h	216	425	285	339	2.93	0
		24 h	MH-24h	211	421	284	338	2.93	0
	EtOH	1 h	ME-1h	214	416	269	324	2.89	1.4
		6 h	ME-6h	216	420	278	334	2.90	1.0
		24 h	ME-24h	216	419	274	329	2.90	1.0
VTS	-	-	5-VTS	217	360	295	335	1.02	-
	H ₂ O	1 h	VH-1h	195	364	301	336	1.02	0
		6 h	VH-6h	201	365	288	330	1.02	0
		24 h	VH-24h	200	370	295	332	1.02	0
	EtOH	1 h	VE-1h	216	364	296	334	0.92	12.4
		6 h	VE-6h	200	361	302	328	0.94	10.5
		24 h	VE-24h	189	360	296	335	1.00	4.8

^a Calculado a partir de la primera derivada respecto al tiempo del ATG.

^b Calculado de acuerdo con Naviroj y col [174].

Como puede comprobarse en la Tabla 3-5, el porcentaje desorbido es siempre mayor en etanol que en agua, llegando a ser casi nulo en este último medio. Este resultado es debido a que la solubilidad de ambos silanos es mayor en el medio etílico. Este porcentaje desorbido es además siempre superior en el caso del VTS, a pesar de que éste se incorpora menos. Este hecho se debe a que el MPS se encuentra fuertemente unido, mientras que la interacción del VTS con la NFC es débil. Además, el MPS tiende a ocupar las posiciones de la superficie de la NFC ricas en grupos oxigenados mientras que el VTS se sitúa en zonas libres de defectos. Así, la condensación entre los grupos silanol y los grupos oxigenados de la superficie de la NFC es más probable en el MPS.

En dicha Tabla 3-5 se observa que, tanto en agua como en etanol, la mayor desorción de silano se produce a tiempos cortos, lo que implica que si el tiempo de tratamiento es mayor de 1h parte del silano fisisorbido que pasa a la disolución se vuelve a incorporar a la superficie de la NFC.

Para poder analizar en profundidad los resultados obtenidos, se ha realizado la deconvolución gaussiana de las curvas de la primera derivada respecto al tiempo del ATG. Como se comentó en el apartado 3.1.1, y también se puede apreciar en la Figura 3-16, dichas curvas están compuestas de dos efectos atribuidos a dos pérdidas que tienen lugar a distintas temperaturas. La primera pérdida se ha atribuido a la capa externa de silano y la segunda a la capa interna, la cual se degrada a una temperatura ligeramente superior ya que se encuentra protegida por una capa de sílice. Así pues, suponiendo que estas curvas son de tipo gaussiano, mediante deconvolución es posible establecer la proporción capa externa-capa interna para cada tratamiento realizado. Estos resultados se muestran a continuación en la Figura 3-17.

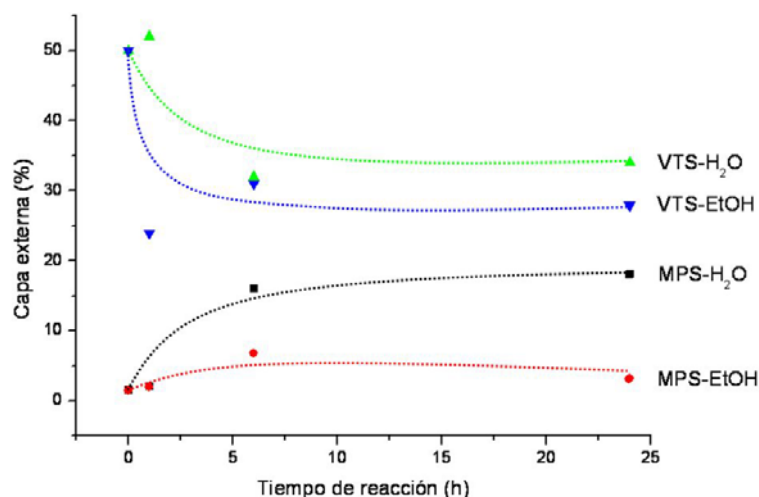


Figura 3-17. Capa externa del recubrimiento representado frente al tiempo de tratamiento en agua o etanol. Las líneas punteadas son sólo para mostrar tendencia.

En esta Figura 3-17 se observa que para el silano VTS la proporción de capa externa en el recubrimiento inicial es elevada, mientras que para el caso del MPS dicha proporción es pequeña. Además, en el recubrimiento de VTS la proporción de capa externa tiende a disminuir mientras que en el MPS tiende a aumentar. Esto indica, que los pequeños fragmentos de la capa de polisiloxano fisisorbidos que se reincorporan a la NFC se adsorben en lugares diferentes de los que proceden. Así, se puede afirmar que mientras que el recubrimiento de MPS tiende a expandirse (aumentando su proporción de capa externa), el recubrimiento de VTS tiende a contraerse (disminuyendo su proporción de capa externa). El hecho de que en etanol se obtenga una menor proporción de capa externa en los dos casos se debe a que en este medio la cantidad de silano desorbida es mayor. Así, teniendo en cuenta que los fragmentos de silano desorbidos son mayoritariamente polisiloxanos de pequeño tamaño, se entiende que estos fragmentos aportan mayoritariamente capa externa, por lo que su eliminación disminuye dicha proporción. El proceso de desorción-adsorción de estos pequeños fragmentos de polisiloxano fisisorbido se representa esquemáticamente en la Figura 3-18.

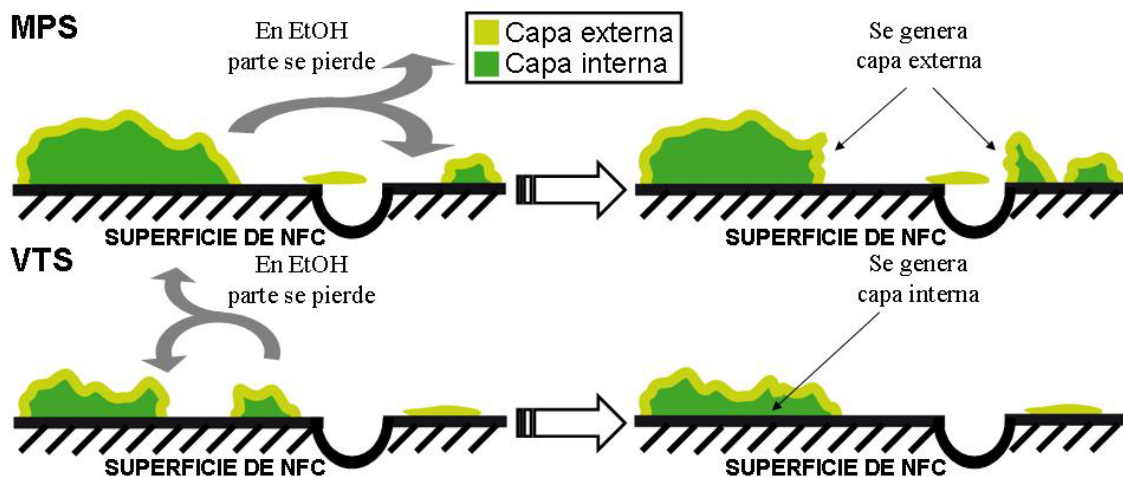


Figura 3-18. Representación esquemática del proceso mediante el cual el recubrimiento de polisiloxano se modifica, generándose capa externa a expensas de la capa interna mediante expansión del recubrimiento (MPS) o generándose capa interna a expensas de la externa (VTS) mediante la compactación del mismo.

En esta figura se observa que la expansión del recubrimiento de MPS supone la formación de más capa externa mientras que la compactación del mismo supone la formación de capa interna. La pérdida de parte del recubrimiento en etanol implica una menor proporción de capa externa en los dos casos.

3.2.2 Espectroscopía FTIR-ATR

En la Figura 3-19 se muestran los espectros FTIR-ATR de NFC recubierta de MPS tratada en agua o en etanol. En estos espectros entre 900 y 980 cm^{-1} se observan las bandas asignadas a los grupos silanol. Centradas a 1082 y 1190 cm^{-1} se observan las bandas asignadas a los modos TO_3 y LO_4 de los enlaces siloxano. Centrada a 1260 cm^{-1} se encuentra la banda asignada al modo LO_3 de los enlaces Si-O-Si. A 1369 cm^{-1} se observa la deformación del grupo $\text{C}=\text{CH}_2$. La tensión del grupo $\text{C}=\text{C}$ se encuentra a 1631 cm^{-1} , solapada con la intensa banda de los grupos $\text{C}=\text{O}$, la cual se observa a 1687 cm^{-1} . En la Tabla 3-6 se recogen todos los datos relativos a estas bandas.

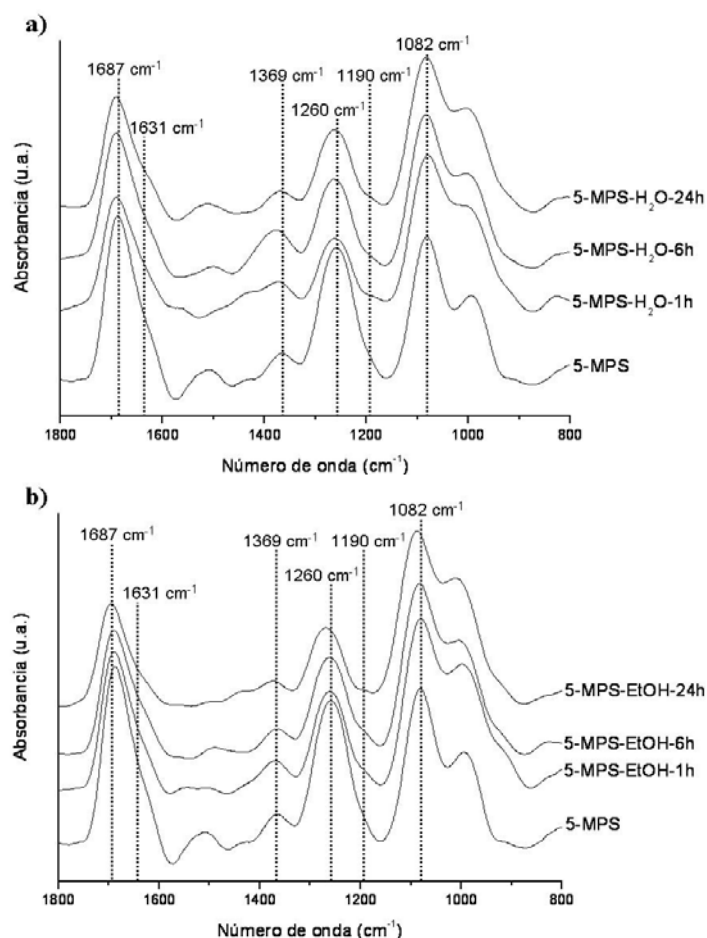


Figura 3-19. Espectros diferencia obtenidos mediante FTIR-ATR para las muestras de NFC recubiertas con la máxima cantidad de MPS (5-MPS) tratadas en agua (a) y en etanol (b). Se incluye también el espectro diferencia de la muestra de NFC con la máxima cantidad de MPS incorporado (5-MPS).

A la hora de comentar y discutir estos datos hay que tener en cuenta que mientras que por ATG se ha podido diferenciar la presencia de una capa externa y otra interna que se queman a diferentes temperaturas, sin embargo los espectros IR informan del recubrimiento global existente en la superficie de la NFC. Así pues, se observa que las posiciones de las bandas TO₃ (1082 cm⁻¹) y LO₄ (1190 cm⁻¹) no cambian tras el tratamiento en agua, mientras que en etanol existe un pequeño desplazamiento a mayor número de onda. Este desplazamiento no es debido a una mayor policondensación de la capa de silano que permanece en la NFC si no más bien a que los fragmentos de polisiloxano que se han perdido en etanol estaban poco policondensados y, por lo tanto, débilmente unidos a la capa de MPS que ahora permanece en la NFC.

Respecto a la banda LO₃, se observa que, tanto en agua como en etanol, su intensidad relativa disminuye. Como se comentó en la introducción de esta tesis, para

que las agrupaciones de silano hidrolizado y polimerizado aporten señal a la banda LO_3 deben tener cierto tamaño, ya que unas pocas moléculas de silano policondensado no forman una capa de enlaces Si-O-Si y, por lo tanto, no dan señal LO_3 . Así, la disminución observada en la intensidad de esta banda se debe a que los fragmentos de MPS fisisorbido que se han separado de agrupaciones mayores posteriormente se han reabsorbido sobre la NFC de forma aislada, tal y como se describía según los resultados de ATG. Nuevamente, este cambio observado es más acusado en etanol, lo que se explica teniendo en cuenta que en etanol se pierde parte del MPS incorporado.

Tabla 3-6. Posición e intensidad relativa de las bandas más significativas de los espectros FTIR-ATR de 5-MPS sin tratamiento y tras el tratamiento en medio acuoso o etílico durante 1, 6 y 24h.

MUESTRA	Posición TO_3 (cm^{-1})	Posición LO_4 (cm^{-1})	Posición LO_3 (cm^{-1})	$\frac{I(\text{LO}_3)}{I(\text{TO}_3)}$	Posición $\delta \text{C}=\text{C}$ (cm^{-1})	Posición $\nu \text{C}=\text{C}$ (cm^{-1})	$\frac{I(\delta \text{C}=\text{C})}{I(\nu \text{C}=\text{C})}$	Posición $\nu \text{C}=\text{O}$ (cm^{-1})	$\frac{I(\nu \text{C}=\text{O})}{I(\nu \text{C}=\text{C})}$
5-MPS	1082	1190	1260	0.95	1369	1631	0.75	1687	3.01
MH-1h	1085	1180	1261	0.55	1367	1632	0.73	1692	2.93
MH-6h	1086	1187	1262	0.65	1382	1634	1.05	1691	3.16
MH-24h	1086	1185	1262	0.60	1373	1632	0.73	1690	3.23
ME-1h	1085	1188	1260	0.66	1375	1650	0.52	1694	1.96
ME-6h	1087	1187	1261	0.63	1370	1645	0.52	1694	1.97
ME-24h	1092	1209	1269	0.46	1386	1658	0.57	1699	2.20

En los casos en los que las bandas se solapan su posición e intensidad relativa se obtiene por deconvolución gaussiana.

Se observa también que las posiciones, tanto de la deformación como de la tensión del grupo $\text{C}=\text{CH}_2$, no se modifican cuando el tratamiento es en agua, mientras que en etanol se desplazan a mayor número de onda. Del mismo modo la relación $I(\delta \text{C}=\text{C})/I(\nu \text{C}=\text{C})$ se mantiene en agua mientras que disminuye en etanol. Esto implica que después del tratamiento en agua las moléculas de MPS mantienen su orientación respecto a la superficie de la NFC. Sin embargo, en etanol, la disminución de dicha relación implica que aumenta la proporción de moléculas de MPS en las que su grupo $\text{C}=\text{C}$ interacciona con los planos de grafeno de la superficie de la NFC. Por lo tanto, las moléculas de MPS que se han readsorbido en zonas libres de la superficie de la NFC ahora lo hacen interaccionando con el grupo $\text{C}=\text{CH}_2$.

Por otro lado, la relación $I(\nu \text{C}=\text{O})/I(\nu \text{C}=\text{C})$ se mantiene en agua mientras que disminuye en etanol, como se muestra en la Figura 3-20. El hecho de que no se observen cambios en agua confirma que se mantiene la orientación original de los grupos metacriloxi tras el tratamiento acuoso. Sin embargo, la disminución que se

observa en etanol confirma que se aumenta la proporción de moléculas que interaccionan con el $C=CH_2$ con la superficie de la NFC, lo que confirma lo expuesto en el párrafo anterior.

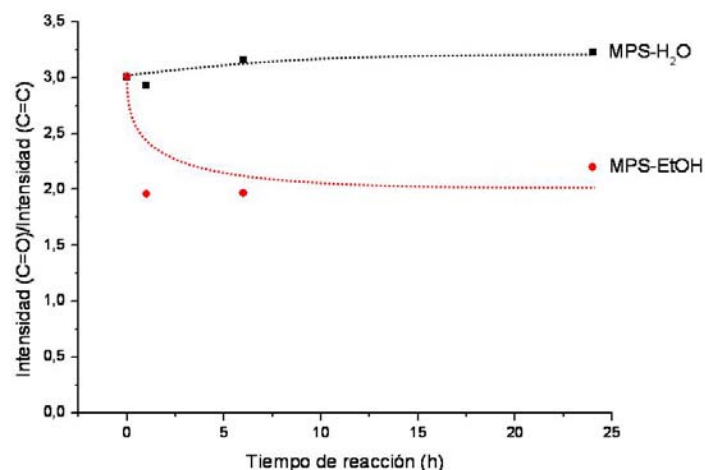


Figura 3-20. Relación de intensidad de las bandas asociadas a los enlaces $C=O$ y $C=C$ frente al tiempo de reacción tanto en agua como en etanol. Las líneas punteadas son sólo orientativas.

Por último, en la Tabla 3-6 se observa que la posición de la banda asignada al grupo $C=O$ (1687 cm^{-1}) no varía su posición tras 24h en agua (1690 cm^{-1}), mientras que se desplaza ligeramente a mayor número de onda en etanol (1699 cm^{-1}). Esto implica que en agua se mantiene la proporción de grupos $C=O$ libres de enlace de hidrógeno, lo que vuelve a confirmar que la orientación relativa de las moléculas de MPS no cambia en agua. Sin embargo, en etanol el desplazamiento a mayores números de onda indica que aumenta la proporción de grupos $C=O$ libres. Este resultado implica que, en etanol, las moléculas readsorbidas interaccionan a través del grupo $C=CH_2$ y no del $C=O$. Estos resultados se pueden explicar asumiendo que las moléculas de MPS que se desorben tras el tratamiento en medio etílico, y vuelven a interaccionar con la superficie de la NFC, lo hacen en zonas de los planos de grafeno libres de defectos, de modo que es posible la interacción del grupo $C=CH_2$ pero no la del grupo $C=O$ vecino. Aunque el MPS tiene preferencia por las zonas ricas en grupos oxigenados de la superficie de la NFC, estos centros activos ya están ocupados por las moléculas primeramente quimisorbidas, por lo que la única interacción posible de las moléculas desorbidas es con los planos de grafeno en las citadas zonas libres de defectos. Este proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 3-21.

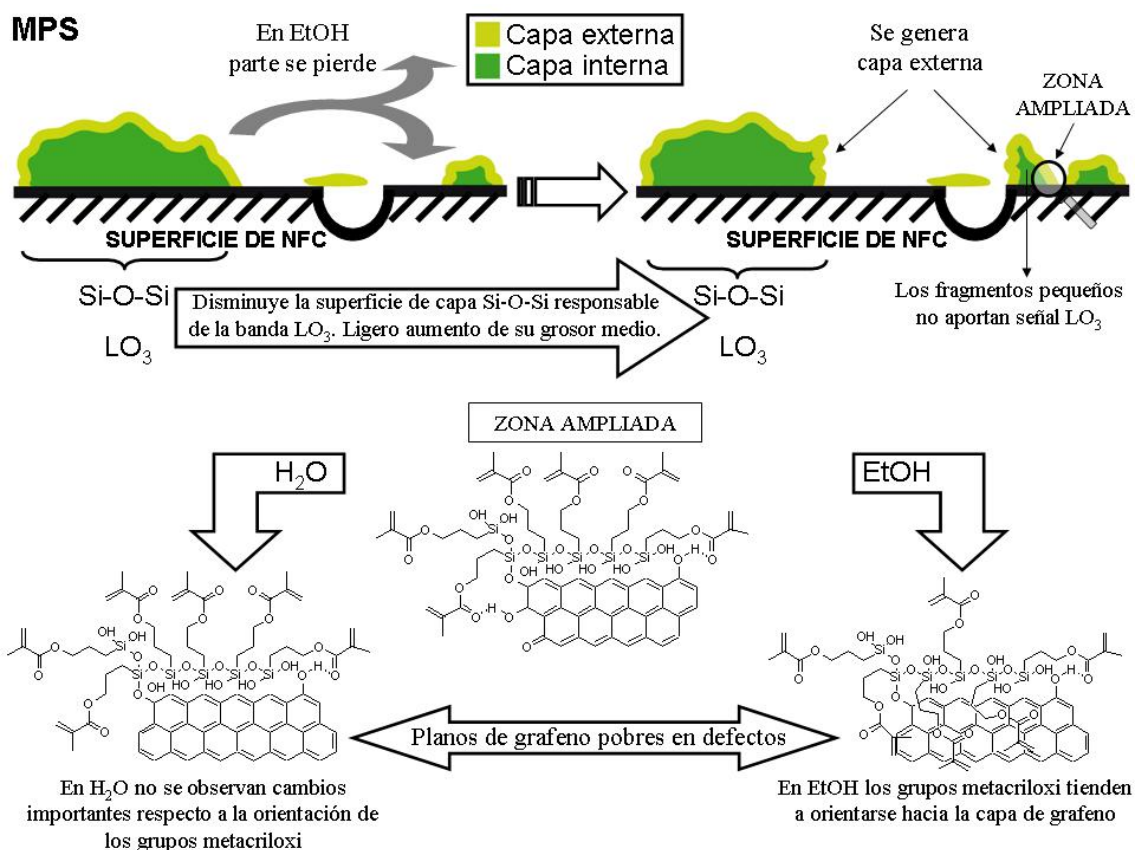


Figura 3-21. Representación esquemática de los cambios que se observan en el recubrimiento de MPS sobre NFC tras el tratamiento en agua o etanol.

En esta Figura 3-21 se expone esquemáticamente el proceso que tiene lugar en el recubrimiento de MPS sobre la superficie de la NFC después de ser tratada en agua o etanol, justificando los resultados obtenidos mediante ATG y FTIR-ATR.

A continuación se comentan los resultados obtenidos mediante FTIR-ATR para la NFC recubierta con VTS (Figura 3-22). En ellos se observan entre 900 y 980 cm^{-1} las bandas asignadas a los grupos silanol. A 1116 y 1209 cm^{-1} se encuentran las bandas a los grupos siloxano correspondientes a los modos TO_3 y LO_4 . Centrada a 1247 cm^{-1} se encuentra la banda asignada al modo LO_3 . Por último, se observan las bandas asignadas con la deformación en el plano y la tensión del grupo vinilo, centradas a 1388 y 1688 cm^{-1} respectivamente.

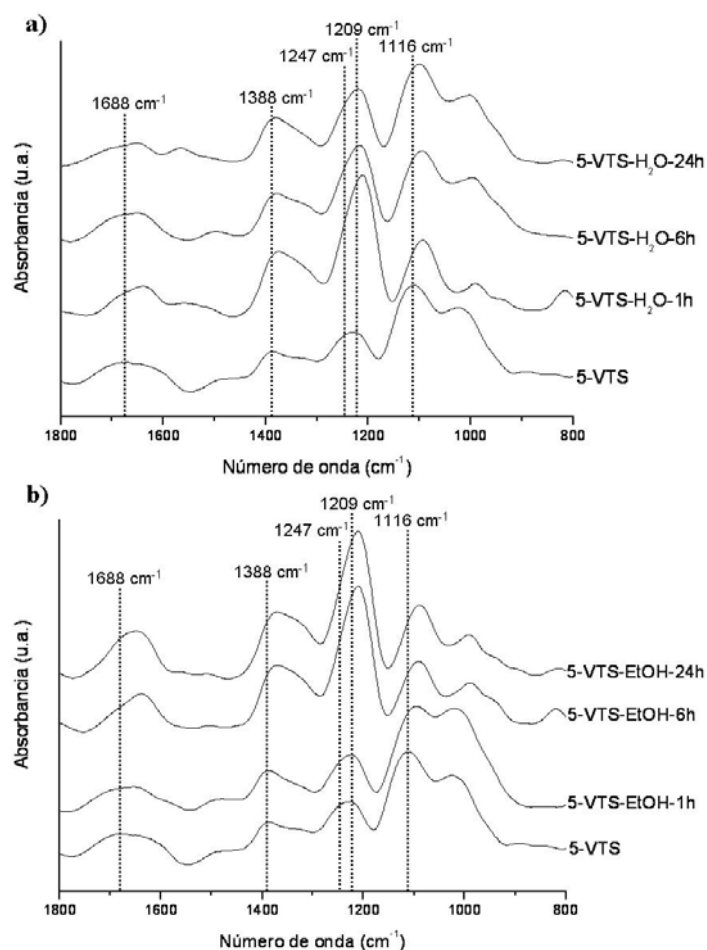


Figura 3-22. Espectros diferencia obtenidos mediante FTIR-ATR para las muestras de NFC recubiertas con la máxima cantidad de VTS (5-VTS) tratadas en agua (a) y en etanol (b). Se incluye también el espectro diferencia de la muestra de NFC con la máxima cantidad de VTS incorporado (5-VTS).

En la Tabla 3-7 se recogen los resultados obtenidos a partir de estos espectros. Como puede comprobarse, las bandas asignadas a los modos TO₃ (1116 cm⁻¹) y LO₄ (1209 cm⁻¹) se encuentran desplazadas a números de onda muy elevados en la muestra original. Esto, como ya se ha comentado, puede explicarse asumiendo que el pequeño grupo vinilo apenas obstaculiza la condensación de los grupos silanol.

Se observa tanto en los espectros FTIR de la Figura 3-22 como en los valores recogidos en la Tabla 3-7, que la posición de la banda LO₃ se desplaza a menor número de onda a la vez que se incrementa su intensidad relativa, tanto en agua como en etanol. Dado que los pequeños fragmentos de VTS desorbidos se readsorben y policondensan con otros mayores, contribuyen a la señal LO₃ cuando antes, al estar separados, no aportaban intensidad a dicha banda. Esto implica que es mayor la extensión de la capa de Si-O-Si que aporta señal LO₃ pero el espesor de dicha capa

disminuye. Esto es debido a que los fragmentos reabsorbidos son de menor espesor. Este efecto explica a su vez la disminución en la proporción de capa externa que se ha observado a partir de los resultados obtenidos por ATG (Figura 3-17).

Sin embargo, la evolución de la intensidad de la banda LO_3 tanto en agua como en etanol pone de manifiesto procesos diferentes, tal y como se muestra en el esquema de la Figura 3-23.

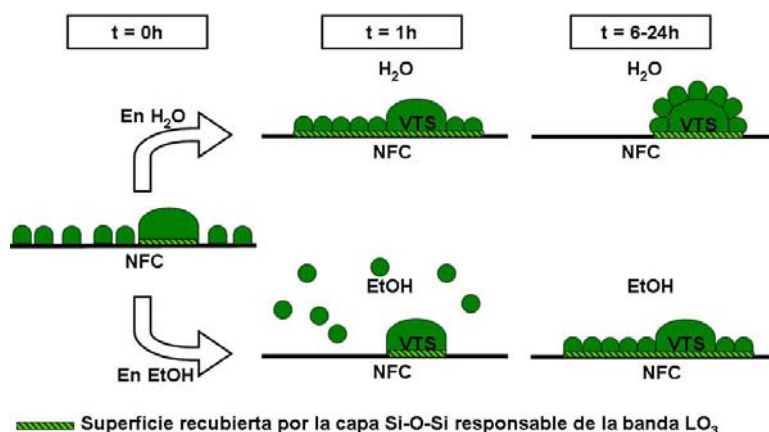


Figura 3-23. Esquema de los efectos observados en el recubrimiento de VTS respecto al tiempo en cada uno de los medios estudiados.

Según este esquema, en agua el efecto de la reagrupación del recubrimiento es muy rápido (1h), debido a la elevada hidrofobicidad del grupo vinilo que impide la permanencia del VTS policondensado en el medio, de ahí que no se pierda nada de VTS como se ha visto por ATG (Tabla 3-5). Esta elevada hidrofobicidad promueve la rápida aglomeración de los fragmentos de VTS policondensado a 1h, aumentando la extensión de la capa responsable de la banda LO_3 y la disminución de su espesor medio (Figura 3-23, Tabla 3-7). A tiempos más largos de 1h el recubrimiento ya reagrupado evoluciona hacia formas en las que se minimiza la superficie de contacto con el medio acuoso externo. Esta nueva distribución origina una disminución de la superficie recubierta por la capa responsable de la banda LO_3 y un aumento de su espesor (Tabla 3-7).

En el caso del tratamiento en medio etílico no se observan cambios para tiempos de 1h, debido a que los fragmentos de VTS fisisorbidos de pequeño tamaño, que no aportan intensidad a la banda LO_3 han pasado al medio y se eliminan al filtrar. Sin embargo, con tiempos de tratamiento superiores estos fragmentos se reabsorben

policondensando con el VTS quimisorbido sobre la superficie de la NFC, resultado que da lugar al aumento de la superficie de NFC recubierta por la capa de sílice responsable de la banda LO_3 (aumento en $I(LO_3)/I(TO_3)$) a la vez que disminuye su espesor medio (desplazamiento de la banda LO_3 a menor número de onda).

Tabla 3-7. Posición e intensidad relativa de las bandas más significativas de los espectros FTIR-ATR de 5-VTS sin tratamiento y tras el tratamiento en medio acuoso o etílico durante 1, 6 o 24h.

MUESTRA	Posición TO_3 (cm^{-1})	Posición LO_4 (cm^{-1})	Posición LO_3 (cm^{-1})	$\frac{I(LO_3)}{I(TO_3)}$	Posición $\delta C=C$ (cm^{-1})	Posición $\nu C=C$ (cm^{-1})	$\frac{I(\delta C=C)}{I(\nu C=C)}$
5-VTS	1116	1209	1247	0.52	1388	1688	1.36
VH-1h	1093	1196	1228	1.36	1374	1652	2.17
VH-6h	1100	1203	1238	0.85	1378	1666	1.67
VH-24h	1105	1207	1240	0.61	1380	1674	2.10
VE-1h	1107	1209	1244	0.51	1386	1669	1.61
VE-6h	1093	1198	1231	1.45	1368	1644	1.79
VE-24h	1090	1198	1231	1.41	1368	1656	1.43

En los casos en los que las bandas se solapan su posición e intensidad relativa se obtiene por deconvolución gaussiana.

Respecto a la deformación y la tensión del grupo vinilo, se observa que se produce un desplazamiento de estas bandas a menor número de onda a la vez que aumenta su relación de intensidades $I(\delta_{C=C})/I(\nu_{C=C})$. Esto indica que disminuye la cantidad de grupos vinilo que interaccionan con la superficie de la NFC, sin embargo hay que tener en cuenta la naturaleza del medio en dicha interacción ya que este efecto es más acusado y rápido en agua que en etanol.

Cuando tenemos medio acuoso las moléculas de VTS fisisorbidas se readsorben sobre el VTS quimisorbido orientando los grupos vinilo hacia el interior del recubrimiento donde están los enlaces Si-O-Si pero alejados de la superficie de la NFC, dando lugar a una interrupción del proceso de policondensación, como se ha visto por las bandas TO_3 y LO_4 . Esto ocurre ya que la elevada hidrofobicidad del grupo vinilo fuerza a minimizar el contacto con el medio acuoso externo incluso a expensas de perder el orden y la orientación necesaria para que se de la interacción π - π de tipo “*stacking*” entre los grupos vinilo y los planos de grafeno de la superficie de la NFC. En la Figura 3-24 se muestra esquemáticamente este proceso.

Sin embargo en medio alcohólico parte de las moléculas fisisorbidas se eliminan en el filtrado, pero al aumentar el tiempo de tratamiento muchas se readsorben a través de los grupos Si-OH orientando los grupos vinilo hacia el exterior alejados de la superficie de la NFC. Estos grupos Si-OH se quimisorben sobre la NFC y

policondensan con otros grupos Si-OH quimisorbidos, aumentando la extensión de la capa Si-O-Si responsable de la banda LO_3 , como se ha comentado anteriormente. En la Figura 3-24 se muestra esquemáticamente este proceso.

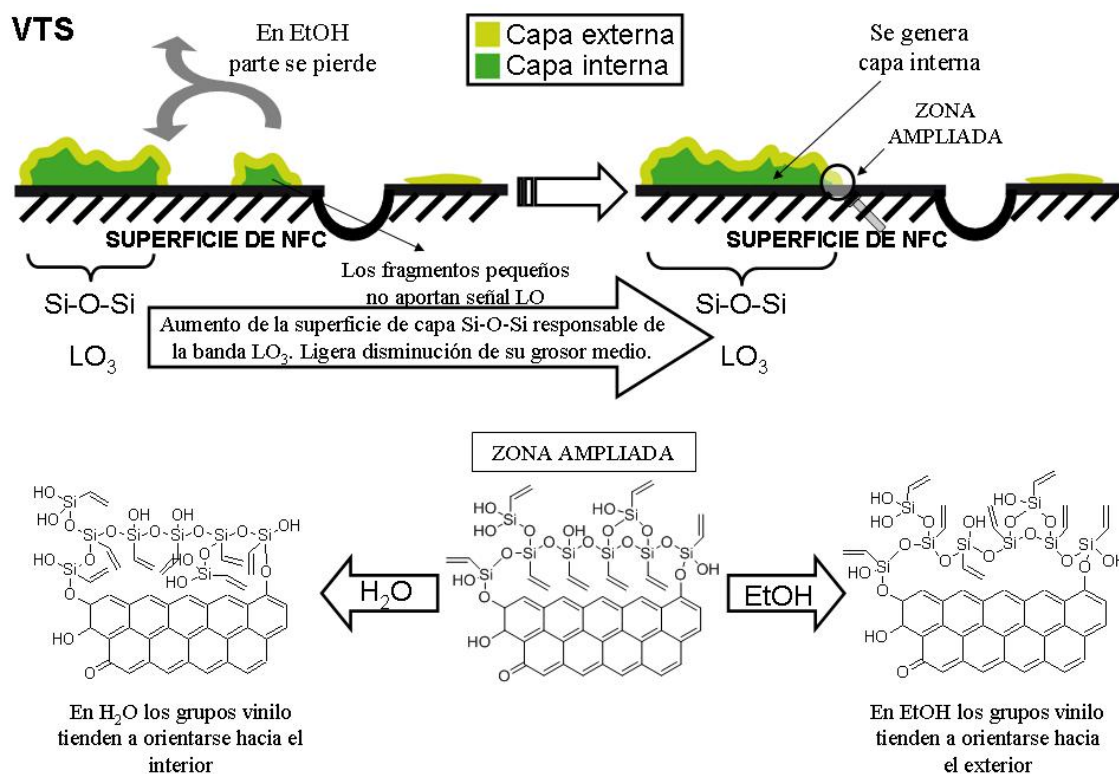


Figura 3-24. Representación esquemática de los cambios que se observan en el recubrimiento de VTS sobre NFC tras el tratamiento en agua o etanol.

En esta figura se muestra esquemáticamente el reagrupamiento que sufre el recubrimiento de VTS, tanto en agua como en etanol, de modo que disminuye la proporción de capa externa. Se observa, además, el aumento de superficie recubierta por la capa Si-O-Si que origina señal LO_3 con lo que aumenta su intensidad relativa al tiempo que se produce un ligero desplazamiento de su posición a menor número de onda ya que el espesor medio de dicha capa disminuye. Por último, se observa que los grupos vinilo interactúan en menor número con los planos de grafeno, situándose hacia el exterior del recubrimiento en el caso del tratamiento en etanol o hacia el interior en agua pero alejados de la NFC. En este medio sólo los grupos vinilo de la capa inferior puede interactuar con los planos de grafeno siempre y cuando se conserve cierto orden que permita la correcta orientación hacia la capa de grafeno, orientación que se pierde a cambio de alojar más grupos vinilos en el interior y, por tanto, sin contacto con el medio acuoso externo.

3.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras de NFC recubiertas de MPS no muestran cambios significativos tras el tratamiento en agua o etanol (Figura 3-25a y b) al igual que ocurre con las muestras de NFC recubiertas de VTS (Figura 3-25c y d).

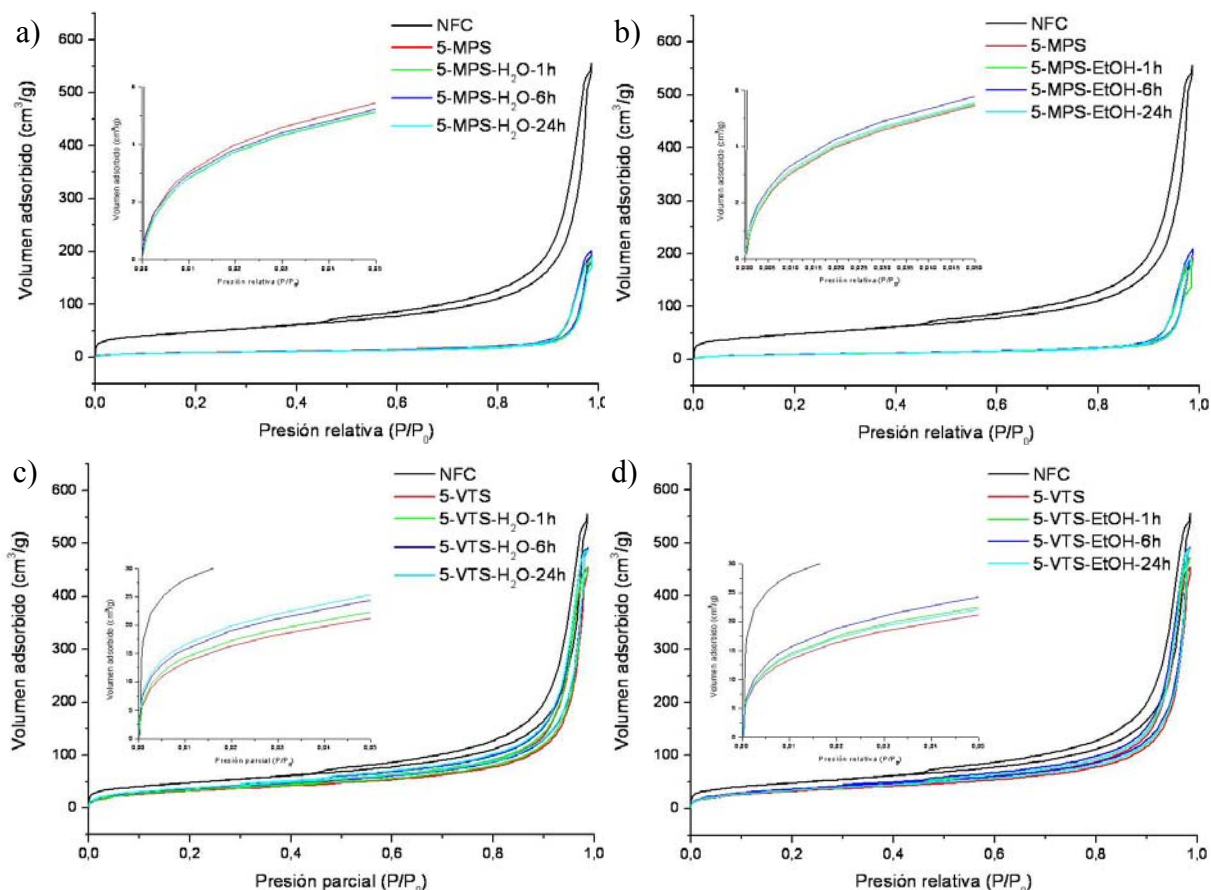


Figura 3-25. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de 5-MPS sin tratar y tratada en agua (a) o en etanol (b) o de 5-VTS sin tratar y tratada en agua (c) o en etanol (d).

A partir de los valores S_{BET} o MS_{BJH} se confirma que el tratamiento no ha ocasionado cambios detectables por medio de esta técnica en las muestras de NFC recubiertas de MPS. Se debe tener en cuenta que la cantidad de MPS desorbida y/o eliminada o que cambia de posición en el recubrimiento es muy pequeña en todos los casos ya que el recubrimiento de MPS se encuentra fuertemente unido. Así, la superficie de estas muestras no se ha visto alterada de forma significativa (Tabla 3-8).

Tabla 3-8. Valores de área BET (S_{BET}), superficie específica de mesoporos (MS_{BJH}), área específica correspondiente a los microporos ($S_{BET}-MS_{BJH}$), diámetro de mesoporo medio (d_{BJH}), volumen de mesoporos (V_{BJH}) y volumen total adsorbido (V_{TOTAL}) de la NFC original y recubierta con la máxima cantidad estudiada de MPS y VTS sin tratar y tratada en agua o etanol a diferentes tiempos.

MUESTRA	S_{BET} (m^2/g)	MS_{BJH} (m^2/g)	$S_{BET}-MS_{BJH}$ (m^2/g)	d_{BJH} (nm)	V_{BJH} (cm^3/g)	V_{TOTAL} (cm^3/g)
NFC	169.5	147.9	21.6	22.1	0.84	0.86
5-MPS	32.3	32.1	0.2	36.5	0.29	0.30
MH-1h	29.7	29.0	0.7	40.1	0.29	0.30
MH-6h	30.7	30.7	0.0	38.6	0.31	0.31
MH-24h	30.0	29.5	0.5	39.3	0.29	0.30
ME-1h	32.4	31.3	1.1	36.4	0.28	0.29
ME-6h	33.9	34.3	0.0	37.0	0.32	0.32
ME-24h	32.5	32.7	0.0	35.7	0.29	0.30
5-VTS	119.5	109.6	9.9	24.7	0.68	0.70
VH-1h	124.0	113.1	10.9	23.9	0.68	0.70
VH-6h	135.0	122.3	12.7	24.0	0.73	0.76
VH-24h	138.5	123.7	14.8	23.5	0.73	0.76
VE-1h	126.5	113.3	13.2	24.8	0.70	0.73
VE-6h	133.9	118.2	15.7	24.7	0.73	0.76
VE-24h	125.8	116.3	9.5	25.2	0.73	0.76

Las muestras se nombran indicando el tipo de silano mediante su inicial (M o V para el MPS o el VTS respectivamente), la inicial del disolvente empleado (E para EtOH y H para H_2O) y por último el tiempo de tratamiento en horas.

En el caso de las muestras recubiertas de VTS se observa que tanto el valor S_{BET} como el MS_{BJH} aumentan, incluso en agua, a pesar de que en este medio no se desorbe nada de VTS. Esto se debe a que el recubrimiento tiende a compactarse en ambos medios. Respecto al valor $S_{BET} - MS_{BJH}$ se observa un aumento en ambos casos con el tiempo, salvo la muestra tratada durante 24h en etanol, la cual recupera el valor inicial. Esto se debe a la débil unión del VTS en los microporos, ya que no interacciona con los grupos oxigenados de la NFC salvo que se una mediante enlace covalente con los mismos, en cuyo caso queda quimisorbido. Así, se observa que el VTS fisisorbido que cambia de posición en el recubrimiento procede principalmente de los microporos y, cuando se reincorpora, lo hace uniéndose al VTS quimisorbido, el cual se encuentra mayoritariamente en las zonas de la superficie de la NFC libres de defectos. En el caso de la muestra de VTS tratada en etanol durante 24h, el hecho de que se vuelvan a tapar los microporos que inicialmente han quedado libres se puede explicar por crecimiento del recubrimiento ya formado, al unirse los fragmentos de VTS fisisorbidos. Además, en este medio se orientan con el grupo vinilo hacia el exterior, de modo que los grupos silanol quedan orientados para condensar con los grupos oxigenados de la NFC presentes en los microporos.

Las distribuciones de tamaño de poro de las muestras de NFC recubierta de MPS no muestran cambios (Figura 3-26). Se confirma así que los pequeños cambios observados mediante FTIR-ATR no modifican la superficie de la NFC de forma detectable mediante esta técnica.

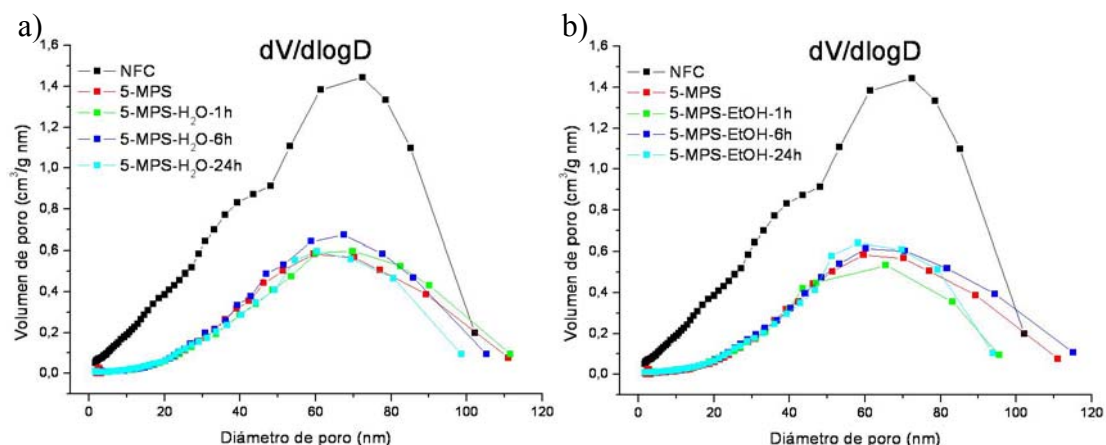


Figura 3-26. Distribuciones de tamaño de poro de NFC recubierta con la máxima cantidad MPS tratadas en agua (a) o etanol (b). Se incluye también la distribución de tamaño de poro de la NFC original así como la recubierta con VTS sin tratamiento. Las distribuciones de tamaño de poro han sido obtenidas a partir de la rama de adsorción de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K mediante el método BJH.

Sin embargo, en las distribuciones de tamaño de poro de las muestras recubiertas de VTS si se observan importantes cambios tras los tratamientos en agua o etanol (Figura 3-27). En estas distribuciones de tamaño de poro se observa que la compactación del recubrimiento conduce a la recuperación de los poros de mayor tamaño, tanto en agua como en etanol. Se observa en los dos casos que los poros menores de aproximadamente 50 nm son recubiertos mientras que se generan, en algunos casos, poros de mayor tamaño. Esto puede deberse a la acumulación del recubrimiento de VTS en las zonas donde las nanofibras individuales se unen, de manera que éstas se separan y el poro que se forma entre nanofibras individuales aumenta ligeramente de tamaño.

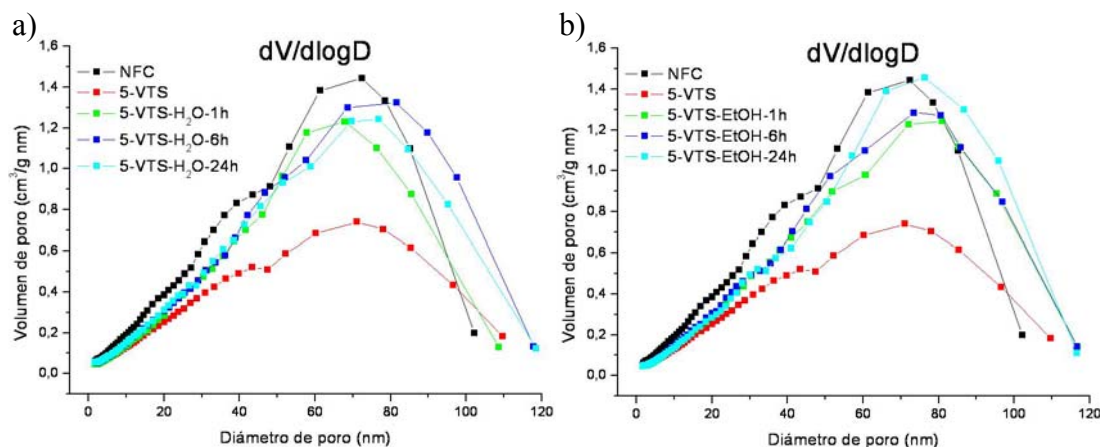


Figura 3-27. Distribuciones de tamaño de poro de NFC recubierta con la máxima cantidad VTS tratadas en agua (a) o etanol (b). Se incluye también la distribución de tamaño de poro de la NFC original así como la recubierta con VTS sin tratamiento. Las distribuciones de tamaño de poro han sido obtenidas a partir de la rama de adsorción de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K mediante el método BJH.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

En las imágenes obtenidas por FE-SEM de la NFC original (Figura 3-28a), se observa que ésta presenta una superficie lisa, esto es, libre de recubrimiento. Se observa también que se encuentran huecos entre las NFCs individuales y que algunas de ellas presentan sus extremos abiertos.

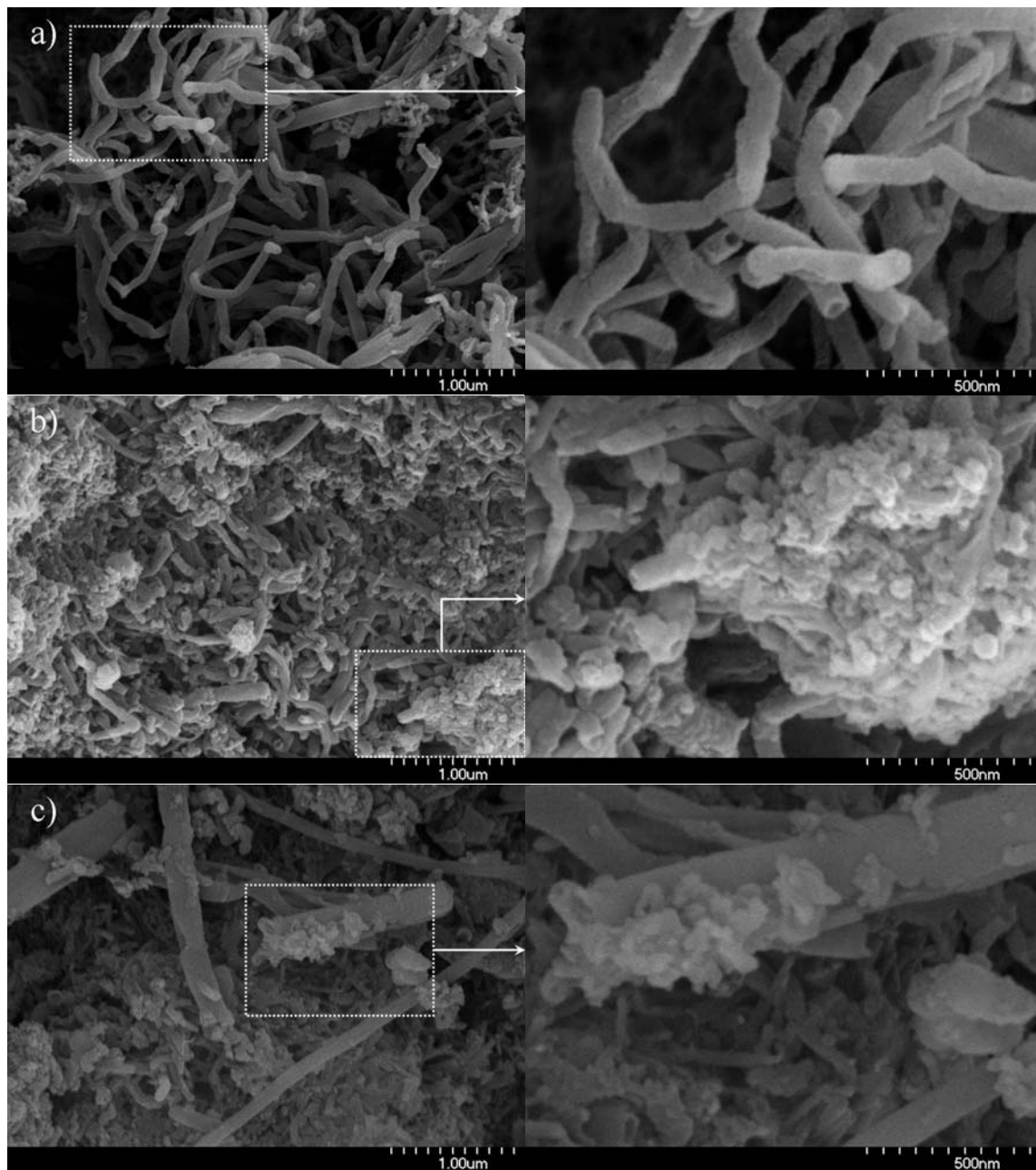


Figura 3-28. Imágenes obtenidas mediante FE-SEM de NFC (a), 5-MPS tras el tratamiento de 24h en agua (b) o en etanol (c).

En las imágenes correspondientes a la NFC recubierta de MPS, tanto después del tratamiento en agua como en etanol (Figura 3-28b y c respectivamente) se observa que los huecos entre NFCs individuales han sido ocupados por el MPS, como indican las distribuciones de tamaño de poro correspondientes (Figura 3-26). Además, casi no se observan NFCs con sus extremos abiertos, los cuales, en el caso de encontrarse abiertos muestran un hueco interno de menor tamaño, lo cual es indicativo del

recubrimiento realizado. Por otro lado, en ambos casos se observan aglomerados de MPS.

Respecto a las imágenes correspondientes a las muestras de NFC recubierta de VTS, se observa en este caso que los huecos entre las NFCs individuales se ocupan en menor medida, confirmando las diferencias encontradas en las distribuciones de tamaño de poro de las muestras recubiertas de VTS (Figura 3-27) respecto a las recubiertas de MPS (Figura 3-26) tras los tratamientos en medio acuoso o etílico. Por otro lado, debido a la tendencia que ha mostrado el recubrimiento de VTS de compactarse y a que se incorpora en menor cantidad, en este caso se observa que la superficie de la NFC conserva en mayor medida la superficie lisa original, sobre todo tras el tratamiento en medio acuoso, ya que la elevada hidrofobicidad del grupo vinilo hace que el recubrimiento minimice su contacto con el medio acuoso externo (Figura 3-29b). Esta contracción del recubrimiento de VTS se observa en etanol en menor medida, ya que aunque en este caso el recubrimiento también tiende a compactarse, la ausencia de una repulsión tan fuerte con el medio externo hace que proceso se de en menor medida (Figura 3-29c). Así, en este caso se observan zonas de la superficie de la NFC lisas (sin recubrimiento) y otras rugosas, recubiertas con aglomerados de VTS.

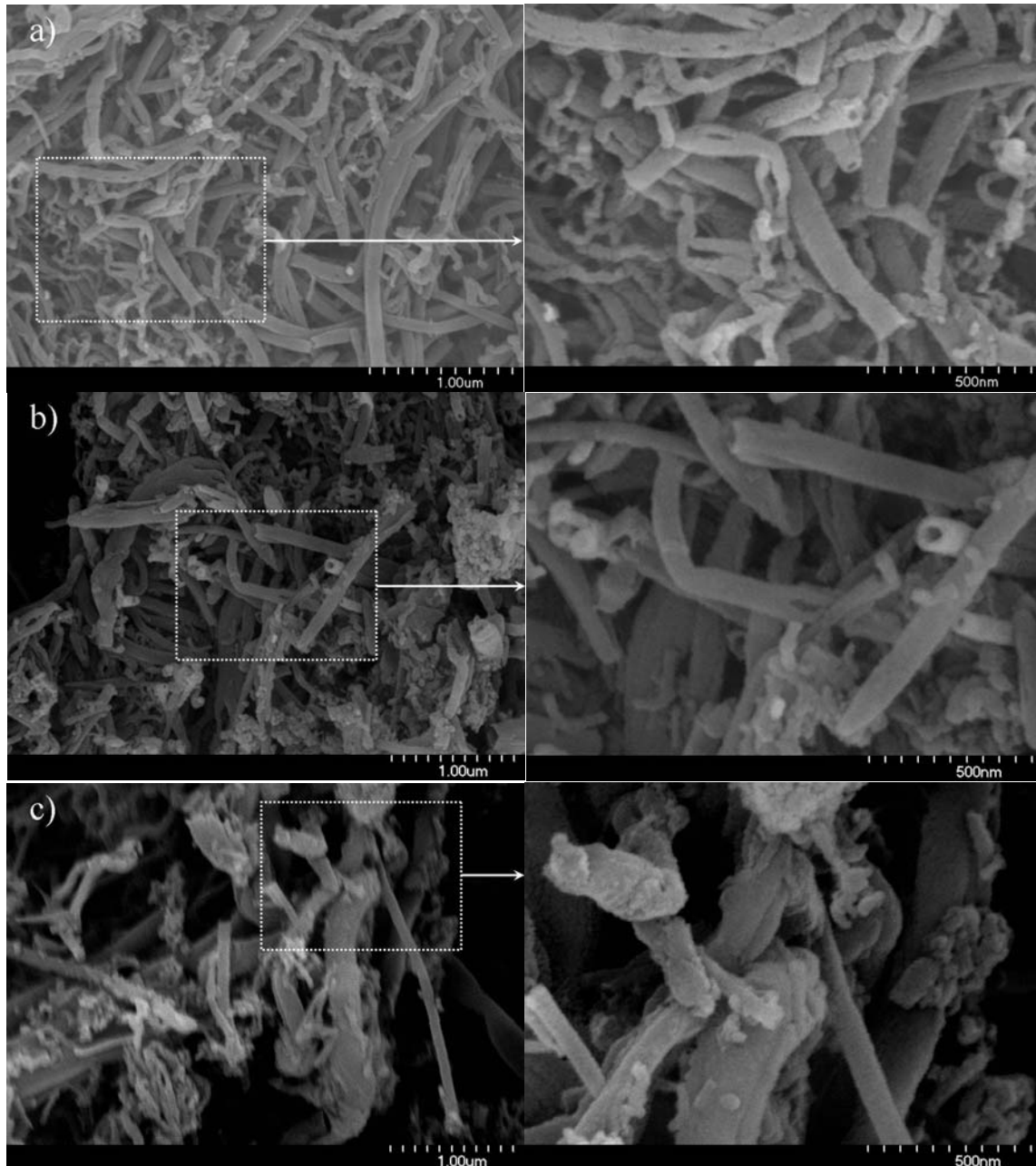


Figura 3-29. Imágenes obtenidas mediante FE-SEM de NFC (a), 5-VTS tras el tratamiento de 24h en agua (b) o en etanol (c).

3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En las imágenes de NFC GANF obtenidas por TEM (Figura 3-30) se observa que esta NFC posee nanofilamentos de carbono de longitudes y diámetros diversos, presentando elevada relación de aspecto. Se observa también que los nanofilamentos de carbono presentan una superficie lisa, libre de recubrimientos.

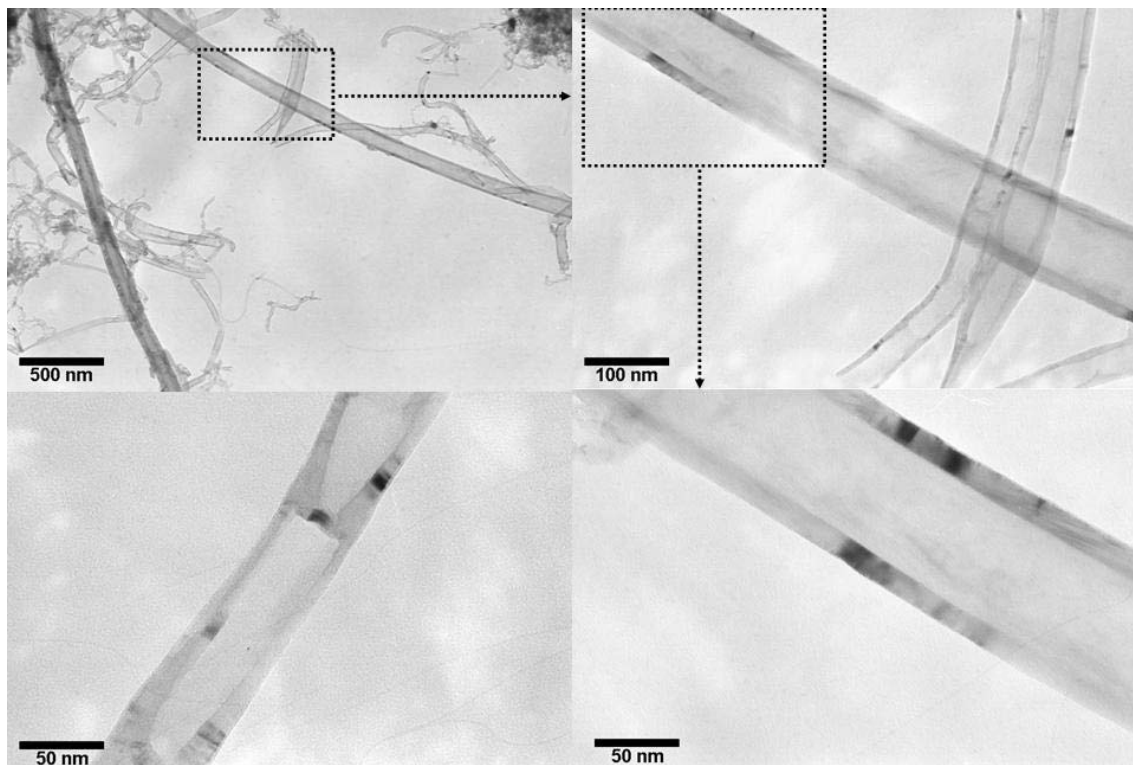


Figura 3-30. Imágenes obtenidas por TEM de NFC GANF original.

Sin embargo, la NFC recubierta de MPS, tras el tratamiento de 24h en agua (Figura 3-31a) o etanol (Figura 3-31b), presenta el recubrimiento superficial de MPS en múltiples zonas. Tanto en agua como en etanol el recubrimiento de MPS se localiza tanto en zonas en las que cabe esperar una mayor densidad de defectos, como pueden ser los extremos (Figura 3-31a, imágenes inferiores) o los codos (Figura 3-31b, imágenes inferiores), como en zonas donde no se puede suponer una mayor presencia de defectos, como en zonas rectas de los nanofilamentos de carbono y alejadas de los extremos de los mismos (Figura 3-31a y b, imágenes superiores).

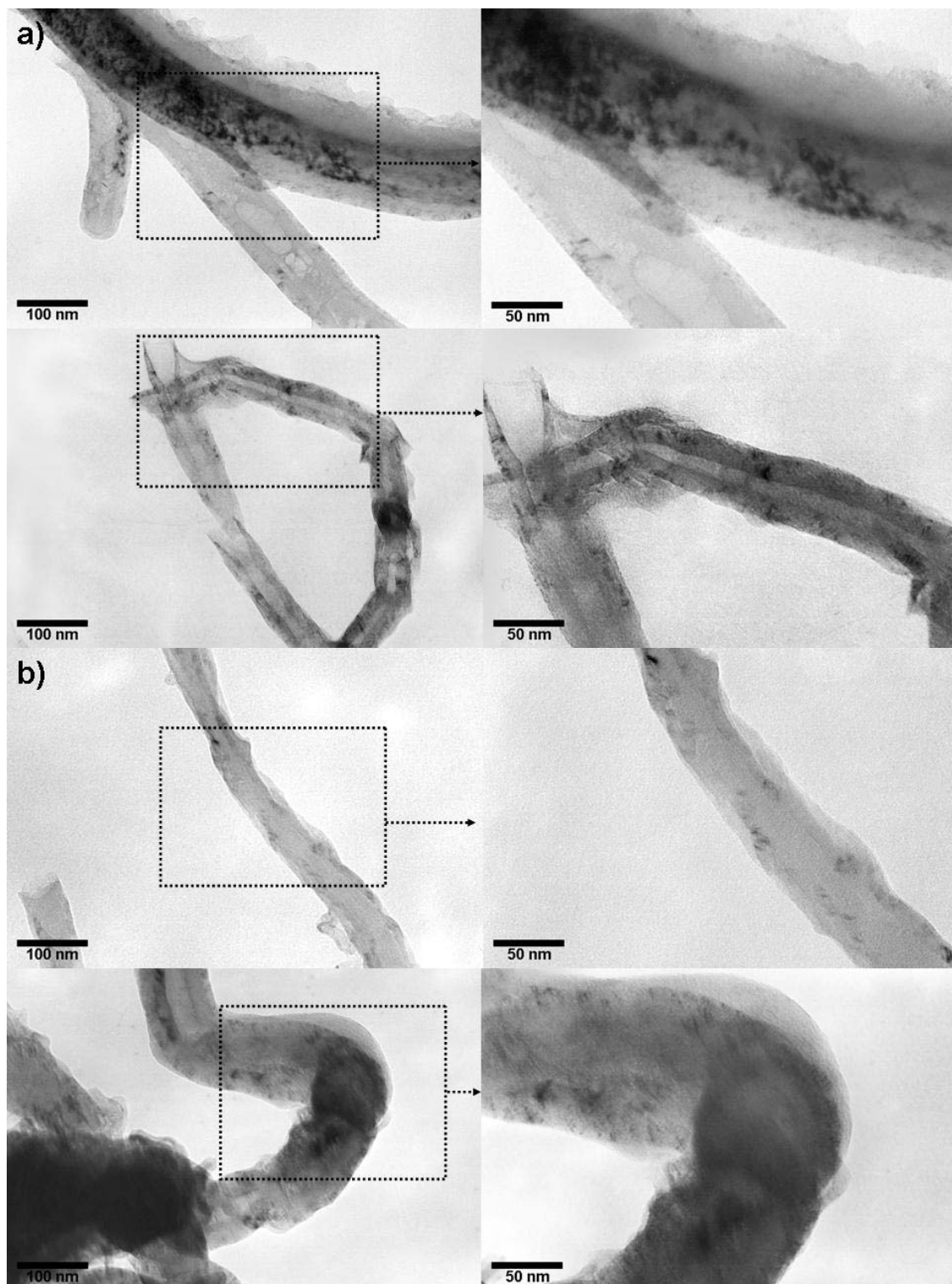


Figura 3-31. Imágenes obtenidas por TEM de 5-MPS tras el tratamiento de 24h en agua (a) o en etanol (b).

En el caso de la NFC recubierta de VTS, tras el tratamiento de 24h en agua (Figura 3-32a) o etanol (Figura 3-32b), se observa, de forma análoga, el recubrimiento, aunque se evidencia la menor cantidad de silano incorporado en este caso, ya que se observan menores zonas recubiertas.

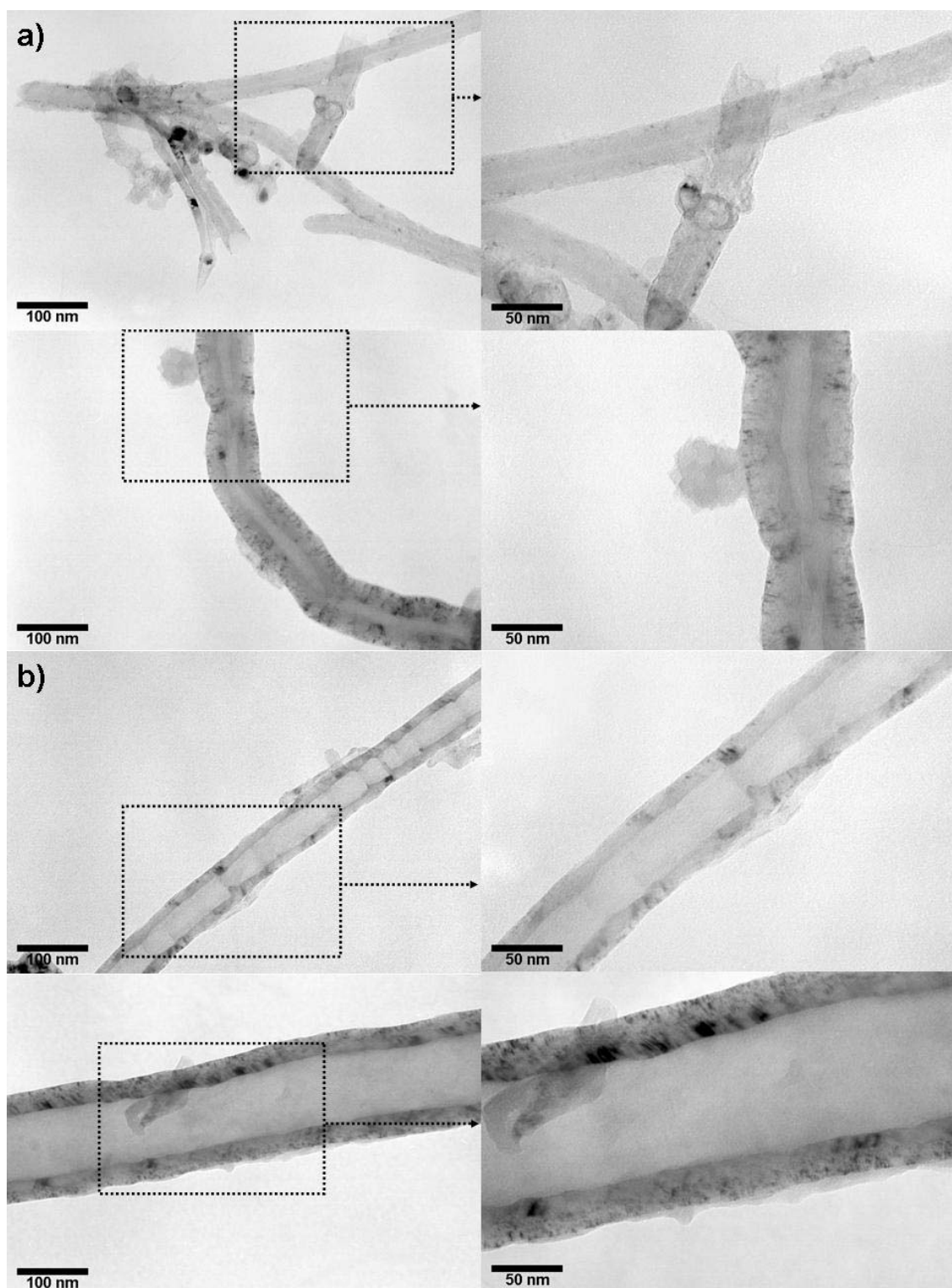


Figura 3-32. Imágenes obtenidas por TEM de 5-VTS tras el tratamiento de 24h en agua (a) o en etanol (b).

En este caso se hace patente que el recubrimiento de VTS, tras el tratamiento de 24h en agua (Figura 3-32a), tiende a localizarse en las zonas en las que se minimiza su contacto con el medio acuoso externo, como en las zonas donde se encuentran varios

nanofilamentos de carbono (Figura 3-32a, imágenes superiores). Además, se observa que el recubrimiento se contrae para minimizar, del mismo modo, el contacto con el medio acuoso externo, llegándose incluso a formar estructuras pseudoesféricas (Figura 3-32b, imágenes inferiores).

El recubrimiento de VTS, tras el tratamiento de 24h en etanol (Figura 3-32b) no experimenta el efecto repulsivo que se produce en agua, de modo que se localiza en las paredes de los nanofilamentos de carbono de una forma menos compacta.

3.2.6 Conclusiones parciales

En el caso del MPS se ha observado que la cantidad de silano fisisorbido eliminado es muy pequeña, lo que indica que este silano se encuentra fuertemente unido a la superficie de la NFC. Por el contrario la unión del VTS con la NFC es más débil y se elimina más. La eliminación es muy superior en etanol, debido a que los silanos son más solubles en este medio.

Para ambos silanos se ha observado que la eliminación del fisisorbido es muy rápida, por lo que si transcurre demasiado tiempo las moléculas desorbidas vuelven a incorporarse a la superficie de la NFC. Así pues, se ha comprobado que las moléculas desorbidas de MPS pueden volver a adsorberse sobre la NFC pero en diferentes lugares, dando lugar a un mayor recubrimiento de la superficie de la NFC. Por el contrario, las moléculas de VTS que se desorben tienden a readsorberse sobre el recubrimiento ya existente.

Cuando la desorción se hace en etanol, las moléculas de MPS que se reincorporan se sitúan en los planos de grafeno libres de defectos y libres de otras moléculas de MPS, puesto que aunque tienen preferencia a adsorberse sobre los grupos oxigenados de la NFC, éstos ya están ocupados por otras moléculas de MPS quimisorbido. Por el contrario, las moléculas de VTS desorbidas tienden a readsorberse sobre otras moléculas de VTS quimisorbidas puesto que su interacción con la superficie de la NFC es débil.

Así pues, la eliminación el MPS fisisorbido no origina un aumento de la superficie específica de las NFC puesto que las moléculas desorbidas vuelven a adsorberse en zonas libres de la superficie. Por el contrario, la eliminación de VTS da lugar a que poros que estaban ocupados por moléculas de VTS ahora se encuentren

libres de ellas, ya que éstas tienden a readsorberse sobre otras moléculas quimisorbidas. Las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica confirman lo anteriormente expuesto.

3.3 Materiales compuestos de resina de poliéster insaturado

Como ya se ha comentado en la introducción, una de las aplicaciones más prometedoras de la NFC es su empleo como reforzante en materiales compuestos. Son numerosas las matrices que pueden ser reforzadas con NTC o NFC. Dentro de las matrices poliméricas, la matriz de poliéster insaturado es una de las más empleadas por su elevada relación calidad/precio.

En este apartado se estudiará la influencia del refuerzo de NFC en algunos aspectos generales de la resina de poliéster insaturado, como el proceso de curado, el procesado adecuado para conseguir una buena dispersión, la medida de sus propiedades mecánicas o el comportamiento frente a la llama.

Se medirán las diferentes propiedades empleando la NFC sin recubrir y recubierta con los agentes de acoplamiento de tipo silano empleados. En este punto, conviene recordar que los silanos empleados tienen en su grupo no hidrolizable una insaturación susceptible de reaccionar tanto con el estireno como con otras insaturaciones presentes en la resina de poliéster insaturado. Así, cabe esperar una mejora en la intercara NFC-matriz que conduzca a la obtención de materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas respecto al material sin reforzar o al material reforzado con NFC sin organofilizar.

3.3.1 Efecto de la NFC en el curado de la resina de poliéster insaturado

Los materiales compuestos con cantidades de NFC superiores a tan sólo el 1.5% en peso presentan deficiencias en su curado debido a una incorrecta dispersión de la NFC ya que el procesado se ha realizado mediante agitación manual (Tabla 3-9). Estos materiales compuestos llegan a endurecer completamente si se da más tiempo de curado y, sobre todo, si se someten a un tratamiento térmico moderado.

Tabla 3-9. Observaciones de los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado realizados mediante agitación manual.

Muestra	NFC (%)	Procesado	Aspecto inicial	Curado	Observaciones
0	0	Agitación manual	Líquido	Si	
0.25	0.25	“	Líquido	Si	
0.5	0.5	“	Líquido	Si	
0.75	0.75	“	Líquido	Si	
1	1	“	Líquido	Si	
1.5	1.5	“	Líquido	Si	Mancha
2	2	“	Líquido	Si	Mancha
3	3	“	Líquido	Más lento	Mancha

En todos los casos se adiciona un 1.5% en peso de MEKP.

Una vez comprobado a partir de qué porcentaje de NFC adicionada se originan los problemas de curado se realiza un análisis del efecto de la velocidad y tiempo de agitación desde que se añade el MEKP hasta que se detiene y se cuela, de forma inmediata, en los moldes. Estos materiales compuestos se nombran indicando la cantidad de NFC en porcentaje, la velocidad de agitación en rpm y el tiempo de agitación en minutos, por este orden. Como tiempo de agitación se considera el tiempo transcurrido desde la adición del último componente del sistema de curado (MEKP) a la finalización de la agitación. En todos los casos se añade 1.5% en peso de MEKP. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3-10.

Tabla 3-10. Observaciones en el curado de los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado con diferente cantidad de NFC y agitados a diferentes velocidades y tiempos.

Material compuesto	NFC (%)	Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo de agitación (min)	Aspecto inicial	Curado	Observaciones
0/200/20	0	200	20	Líquido	Si	
0/200/40	0	200	40	Grumoso	Si	
0/200/60	0	200	60	Grumoso	Si	
2/200/60	2	200	60	Líquido	Si	
2/50/10	2	50	10	Líquido	Si	
2/50/30	2	50	30	Líquido	Si	Mancha
2/50/60	2	50	60	Líquido	Si	Mancha
2/100/10	2	100	10	Líquido	Si	
2/100/60	2	100	60	Líquido	Si	Mancha
2/150/10	2	150	10	Líquido	Si	
2/150/30	2	150	30	Líquido	Si	
2/150/60	2	150	60	Líquido	Si	Mancha
0/150/20	0	150	20	Líquido	Si	
0.5/150/20	0.5	150	20	Líquido	Si	
2/150/20	2	150	20	Líquido	Si	
4/150/20	4	150	20	Espeso	No	Mancha, blando
0.5/150/60	0.5	150	60	Grumoso	Si	
2/50/20	2	50	20	Líquido	Si	
2/100/30	2	100	30	Líquido	Si	
4/150/10	4	150	10	Espeso	No	Mancha, líquido
2/100/50	2	100	50	Líquido	Si	
3/150/10	3	150	10	Líquido	Si	
2/150/50	2	150	50	Líquido	Si	
1/150/60	1	150	60	Grumoso	Si	

En la Figura 3-33 se representa el curado (correcto o no) de los diferentes materiales compuestos preparados. En el eje “z” se representa la cantidad de NFC añadida, en el “x”, la velocidad de agitación y en el “y” el tiempo de agitación, es decir, tiempo que transcurre desde que se añade a la mezcla el MEKP hasta que se detiene y se cuela la mezcla en los moldes. Si el material compuesto endurece con normalidad en 24h se considera un curado correcto, mientras que si transcurrido este tiempo presenta un estado líquido, gomoso o “mancha” se considera que el curado no ha sido correcto.

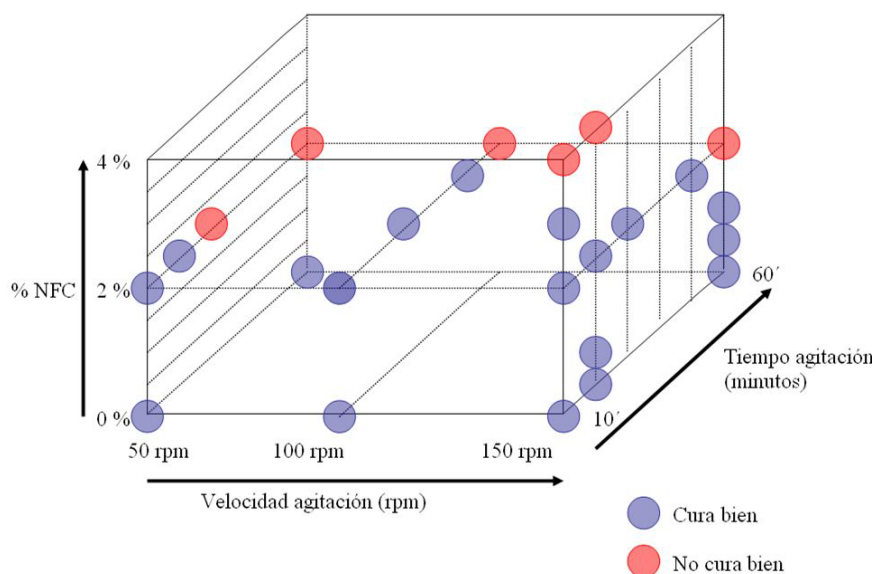


Figura 3-33. Efecto de diferentes parámetros en el curado del material compuesto de resina de poliéster insaturado reforzado con NFC: cantidad de NFC añadida, velocidad y tiempo de agitación en la preparación del material. En todos los casos se añade un 1.5% en peso de MEKP.

Se observa de nuevo que cantidades elevadas de NFC dificultan, llegando a impedir por completo, el curado del material compuesto. Sin embargo, si se aumenta la velocidad y/o el tiempo de agitación, el material puede llegar a curar correctamente. El tiempo de agitación no puede ser superior a 50 minutos desde la adición del MEKP, ya que el sistema comienza a curar antes de haber sido depositado en el molde, si la cantidad de NFC es moderada, o no se consigue un correcto curado si esta cantidad es elevada. Así, de esta figura se desprende que cantidades del 2% en peso de NFC ya pueden dificultar el curado del material compuesto. Además, el curado se favorece con la aplicación de velocidades de agitación superiores, ya que el MEKP se distribuye de forma más homogénea por todo el material. Por último, el tiempo de aplicación, una vez añadido el peróxido (último componente del sistema catalítico en ser añadido), no debe ser superior a 50 minutos.

Respecto a la velocidad de agitación, se debe tener en cuenta que en este caso se han empleado en todos los casos velocidades de agitación bajas. El empleo de altas velocidades de agitación puede calentar la mezcla, lo que acelera enormemente el proceso de curado, muy sensible a la temperatura [63]. Así, en este estudio, al trabajar a velocidades bajas no se añade otra variable al estudio del sistema, como la temperatura, cuya gran influencia es de sobra conocida. De este modo, se pueden obtener conclusiones del hecho de que con una misma cantidad de NFC y tiempo de agitación (2% NFC y 30 minutos de agitación) la mezcla agitada a mayor velocidad

(150 rpm) cura correctamente, a diferencia de la que ha sido agitada a menor velocidad (50 rpm). Esto se debe a una mejor dispersión o disminución del tamaño de los aglomerados, de manera que la NFC mejor dispersa dificulta en menor medida las reacciones de entrecruzamiento que se dan durante el proceso de curado. Además, una mayor velocidad de agitación distribuye de manera más homogénea el peróxido, lo cual favorece un curado correcto del sistema. El proceso por el cual la NFC dificulta la reacción de curado de una resina de poliéster insaturado ha sido demostrado recientemente por Monti y col. [221]. Estos autores han demostrado que este efecto se debe a la capacidad de los dobles enlaces de la estructura gráfica de la NFC de captar los radicales libres producidos por el iniciador. Este efecto se encuentra además potenciado por la elevada superficie específica que presenta este tipo de materiales.

3.3.2 Procesado. Relación entre el grado de dispersión y las propiedades mecánicas

En este apartado se estudia la influencia de la velocidad de agitación durante el procesado en la dispersión de la NFC. Se propone un método para medir el grado de dispersión y se relaciona éste con las propiedades mecánicas del material compuesto.

3.3.2.1 Estudio de la dispersión mediante espectroscopía Raman

Los espectros Raman de materiales gráficos como NFC tienen unas bandas características muy intensas, denominadas D y G [18, 222]. La intensidad de estas bandas hace que se puedan detectar en el espectro Raman de un material compuesto a pesar de encontrarse la NFC en pequeña proporción (Figura 3-34). Obsérvese en esta figura que la intensidad del espectro de resina de poliéster o del material reforzado con NFC ha tenido que ser aumentada seis órdenes de magnitud para que sus bandas sean comparables en intensidad con las del espectro Raman de NFC.

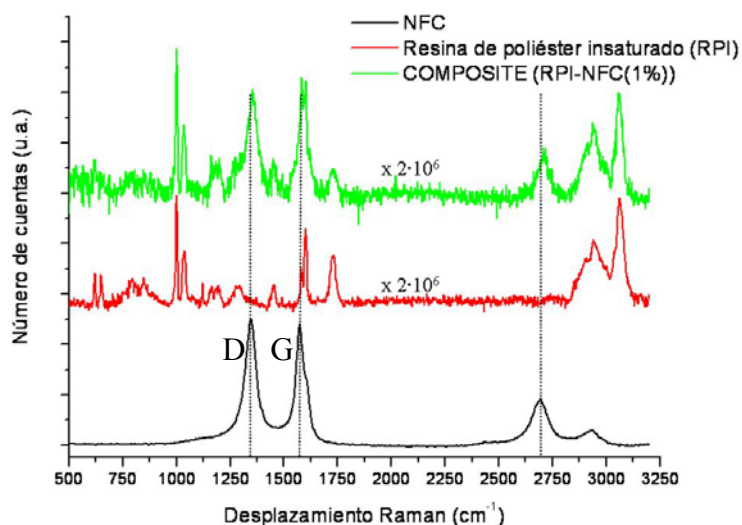


Figura 3-34. Espectros Raman de NFC, resina de poliéster insaturado y material compuesto de resina de poliéster insaturado reforzado con un 1% en peso de NFC.

El hecho de que las bandas de la NFC sean observadas en los espectros del material compuesto puede ser aprovechado para establecer un método directo de estimación de la dispersión. Así, en un material con el nanorrefuerzo idealmente disperso, todos los espectros Raman deben ser iguales, ya que el área irradiada por el láser es de aproximadamente 2-3 μm de diámetro mientras que el diámetro de la NFC es de tan sólo 20-80 nm (Tabla 2.1).

Para confirmar la viabilidad del método propuesto se realizan espectros en diferentes lugares de la superficie de fractura de los materiales compuestos procesados a 2000 y a 8000 rpm (Figura 3-35).

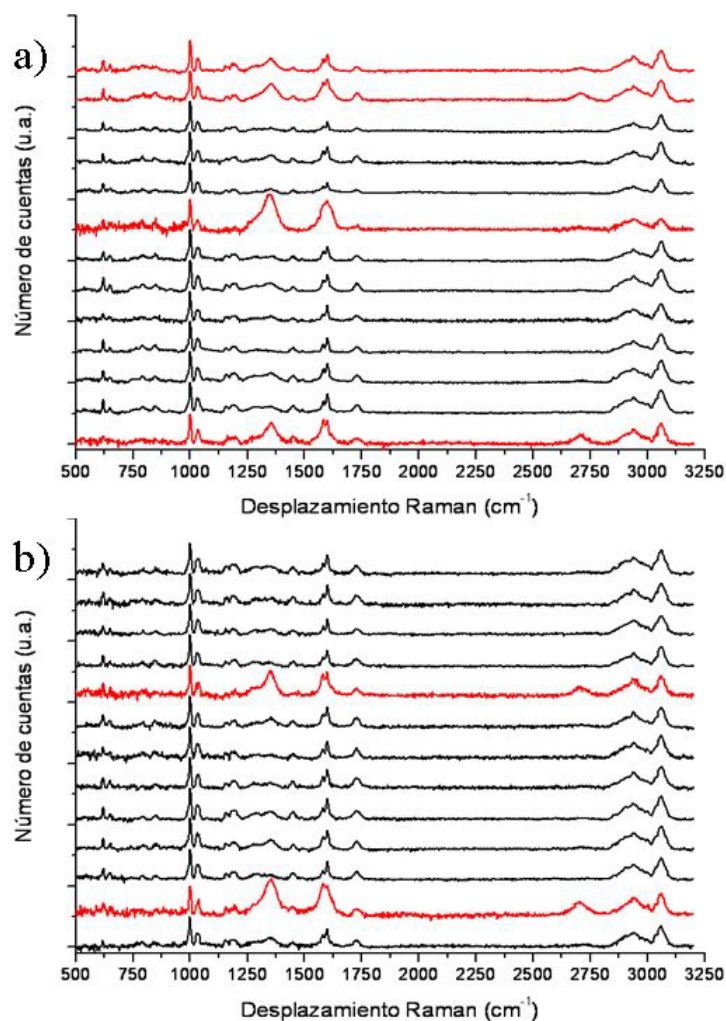


Figura 3-35. Espectros Raman del material compuesto de resina de poliéster insaturado con un 1% en peso de NFC, agitado durante el procesado a 2000 rpm (a) o a 8000 rpm (b). Los espectros han sido realizados en diferentes puntos del material compuesto. Los espectros Raman en los que se observa con mayor claridad las bandas de la NFC se presentan en rojo.

En estos espectros se observa que en el material compuesto procesado a 8000 rpm la NFC se encuentra mejor dispersa, ya que se observan a simple vista las bandas de NCF en menor proporción de espectros, lo que nos puede dar una idea aproximada de la cantidad de aglomerados presentes.

Una vez que se ha confirmado la potencial viabilidad del método, se analiza de forma automática un área de aproximadamente 1 mm^2 en cada uno de los materiales compuestos con un 1% de NFC en peso procesados a diferente velocidad de agitación, comprendida entre 2000 y 10000 rpm (Figura 3-36 y Figura 3-37). En estas figuras se representa la intensidad normalizada de la banda D detectada en cada uno de los espectros frente a la posición que ocupa en el área analizada. La intensidad de la

banda D se normaliza empleando la banda centrada a unos 1000 cm^{-1} que se observa en los espectros Raman de la resina de poliéster insaturado.

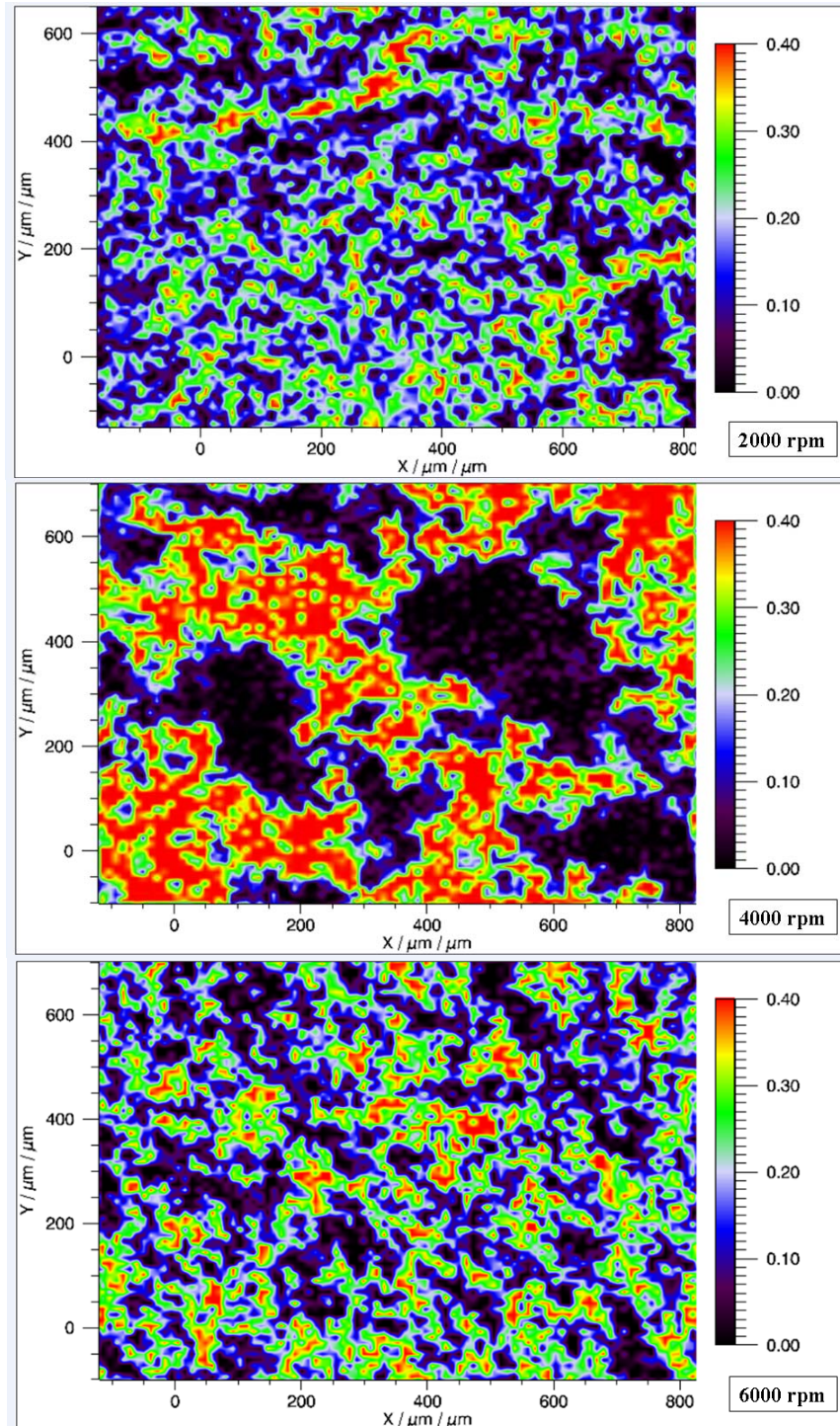


Figura 3-36. Representación bidimensional de la intensidad relativa de la señal Raman asignada a la NFC en cada una de las superficies de los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con un 1% de NFC en peso y procesados a 2000, 4000 y 6000 rpm.

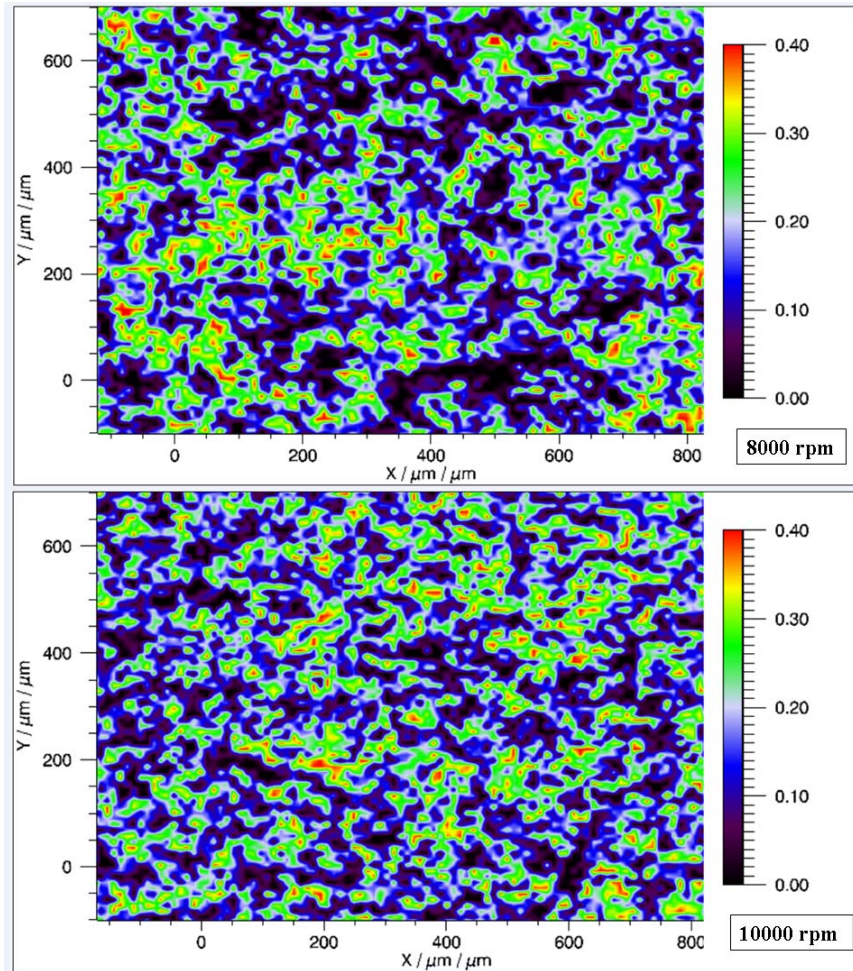


Figura 3-37. Representación bidimensional de la intensidad relativa de la señal Raman asignada a la NFC en cada una de las superficies de los composites de resina de poliéster insaturado reforzados con un 1% de NFC en peso y procesados a 8000 y 10000 rpm.

Se observa en estos mapas bidimensionales que la dispersión mejora al aumentar la velocidad de agitación en el procesado hasta 8000 o 10000 rpm, ya que se observan menos zonas en rojo, las cuales indican la presencia de aglomerados. Asimismo, también se observan zonas en negro, las cuales se corresponden con zonas donde la NFC no ha sido detectada.

La ventaja de este método es que permite discernir entre dispersiones muy similares ya que se dispone de valores numéricos de modo que se pueden construir histogramas y/o comparar diferentes valores numéricos (Figura 3-38 y Figura 3-39).

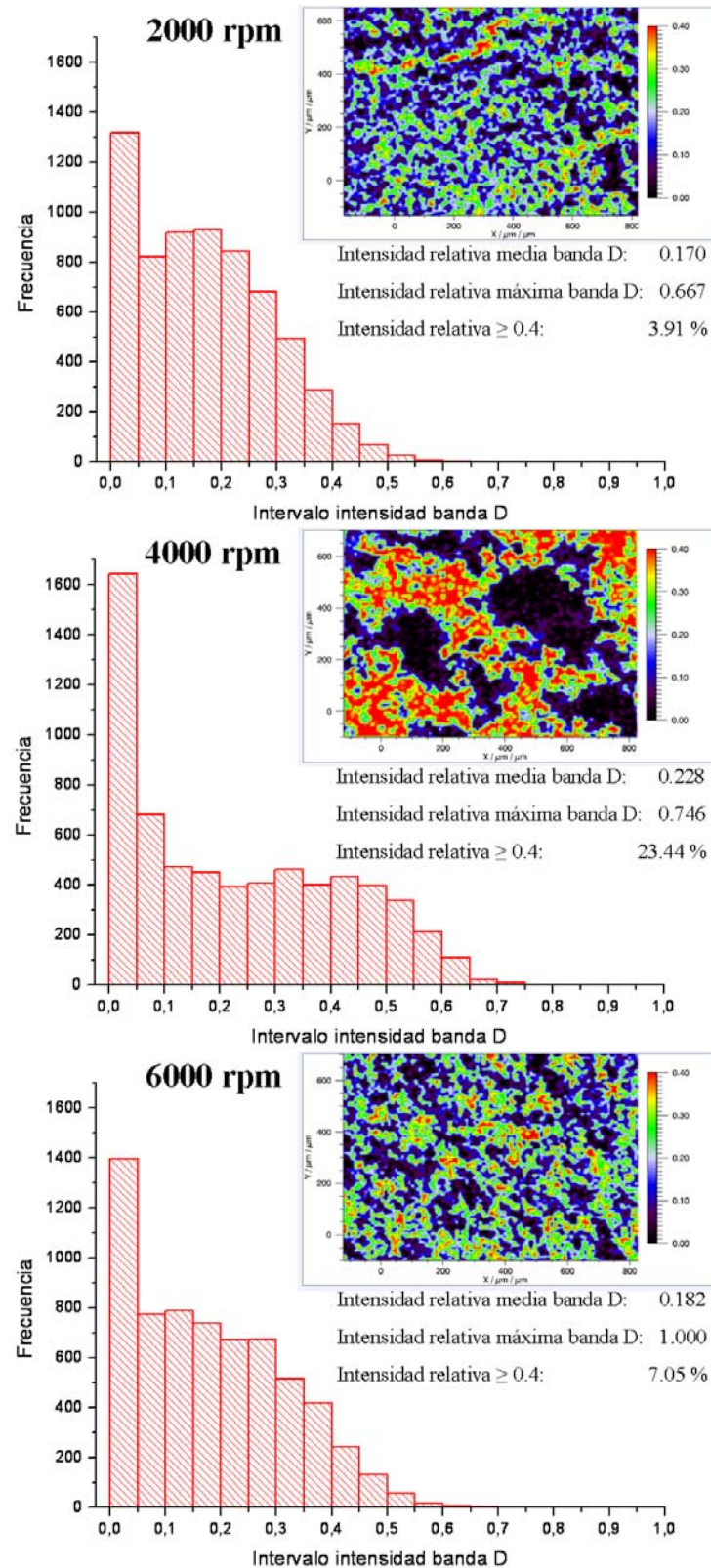


Figura 3-38. Histogramas de los análisis de dispersión mediante espectroscopía Raman de los composites procesados a 2000, 4000 y 6000 rpm. Se muestran además algunos de los valores numéricos que se pueden obtener.

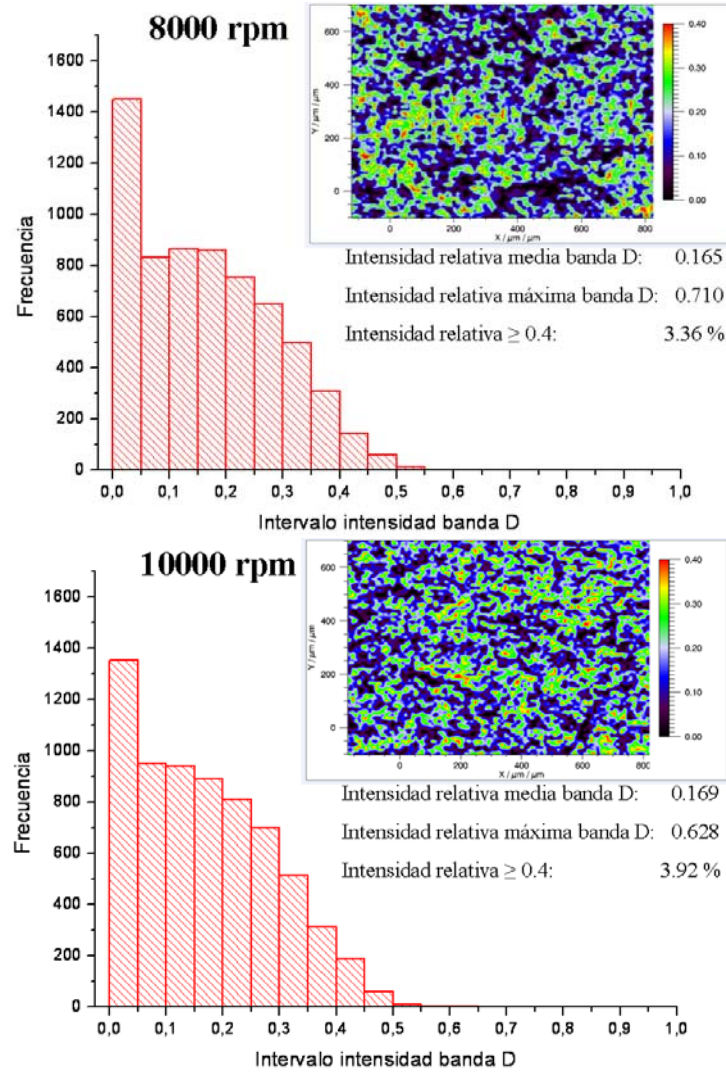


Figura 3-39. Histogramas de los análisis de dispersión mediante espectroscopía Raman de los composites procesados a 8000 y 10000 rpm. Se muestran además algunos de los valores numéricos que se pueden obtener.

A modo resumen, se incluyen en la Tabla 3-11 los diferentes parámetros que se han extraído para cada análisis bidimensional, como la intensidad relativa media de la banda D, su intensidad relativa máxima o el tanto por ciento de espectros con una intensidad relativa de la banda D superior a un determinado valor, lo que nos indicaría la presencia de aglomerados de NFC de cierto tamaño o superiores.

Tabla 3-11. Algunos de los diferentes parámetros que pueden obtenerse a partir de los datos de cada análisis bidimensional.

Velocidad de agitación (rpm)	Intensidad relativa media de la banda D (u.a.)	Intensidad relativa máxima de la banda D (u.a.)	Intensidad relativa de la banda D ≥ 0.4 (%)
2000	0.170	0.667	3.91
4000	0.228	0.746	23.44
6000	0.182	1.000	7.05
8000	0.165	0.710	3.36
10000	0.169	0.628	3.92

Estos resultados indican que la mejor dispersión se obtiene al procesar el material compuesto con una velocidad de agitación de 8000 rpm, ya que es en estas condiciones en las que se obtiene la menor intensidad relativa media de la banda D y el menor porcentaje de espectros en los que la banda D muestra una intensidad superior a 0.4, valor que, a pesar de haberse elegido de forma arbitraria resulta útil con fines comparativos.

Mediante este método se puede realizar el análisis en modo confocal, de manera que se pueden observar capas del material a diferente profundidad, obteniéndose por superposición de dichas capas una imagen tridimensional (Figura 3-40). Este análisis tridimensional se realiza sobre el material compuesto procesado a 8000 rpm.

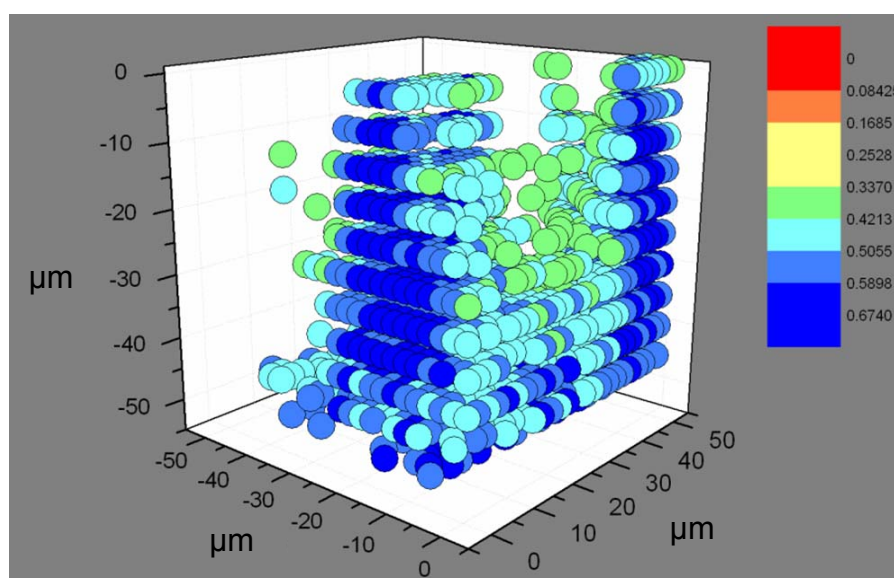


Figura 3-40. Representación tridimensional de una zona analizada en el material compuesto de resina de poliéster insaturado reforzado con un 1% de NFC en peso procesado a 8000 rpm.

De este modo se pueden detectar aglomerados de NFCs en el interior del material compuesto, como se puede observar en la Figura 3-40.

3.3.2.2 Efecto de la dispersión en las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de estos materiales han sido evaluadas mediante los ensayos de flexión a tres puntos y tracción. El material de resina de poliéster insaturado sin reforzar procesado a 2000 rpm presenta un módulo de rotura (MOR) de 193 ± 14 MPa y un módulo elástico a flexión de 5.4 ± 0.4 GPa.

En los materiales reforzados con NFC (1% en peso) se observa que se aumenta el módulo de rotura (MOR) al aumentarse la velocidad de agitación hasta 6000 rpm, manteniéndose aproximadamente constante a velocidades superiores, aunque los valores son siempre inferiores a los del material sin reforzar, debido a que la NFC no tiene ningún tipo de tratamiento que pueda mejorar la interfase (Figura 3-41). Respecto al módulo elástico obtenido a flexión, se observa que su valor se mantiene aproximadamente constante independientemente de la velocidad de agitación a la que haya sido procesado el material. Se observa además que el valor del módulo elástico es muy similar al que presenta el material sin reforzar (Figura 3-41).

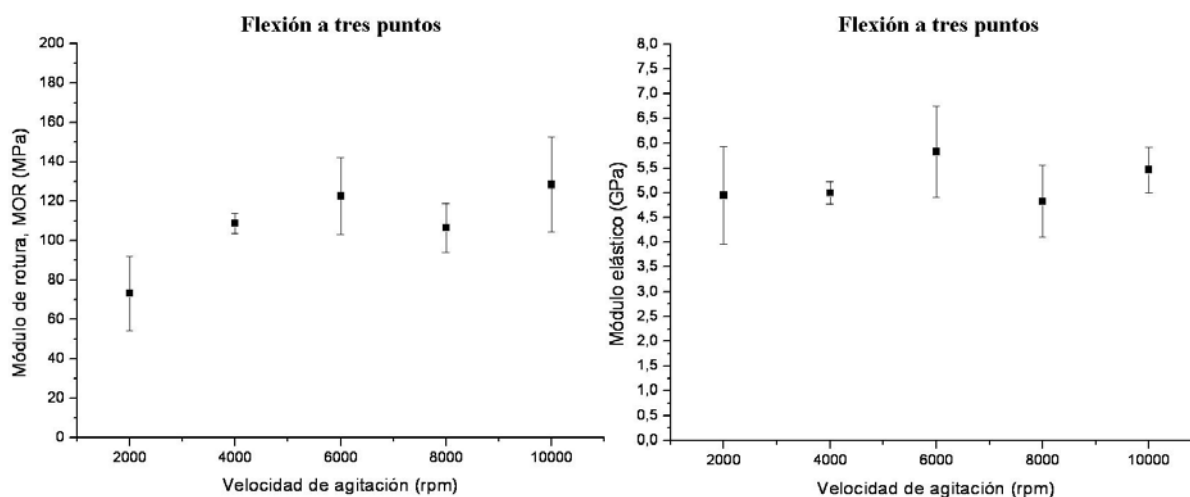


Figura 3-41. Módulo de rotura (MOR) y módulo elástico a flexión tres a tres puntos en los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con 1% en peso de NFC procesados a diferente velocidad de agitación.

En los resultados de los ensayos a tracción se observan tendencias muy similares (Figura 3-42). La resistencia a la tracción del material sin reforzar es de 56 ± 6 MPa y el módulo elástico a tracción es de 5.3 ± 0.4 GPa. Se observa que la resistencia a la tracción aumenta con la velocidad de agitación hasta alcanzarse un valor máximo a 6000 rpm muy próximo al del material sin reforzar. Un aumento en la velocidad de agitación a 8000 rpm mantiene este valor mientras que si la velocidad en el procesado es de 10000 rpm este valor disminuye ligeramente (Figura 3-42). Por otro lado, se observa que el módulo elástico a tracción es independiente de la velocidad de agitación en todos los casos y el valor que se obtiene es ligeramente inferior al que presenta el material sin reforzar. Así, se observa que el módulo de rotura y la resistencia a la tracción se incrementan con la velocidad de agitación hasta 6000 rpm, velocidad a partir de la cual se mantienen aproximadamente constantes. El

módulo elástico, ya sea obtenido mediante flexión a tres puntos o tracción, no se ve afectado por la velocidad de agitación en el procesado.

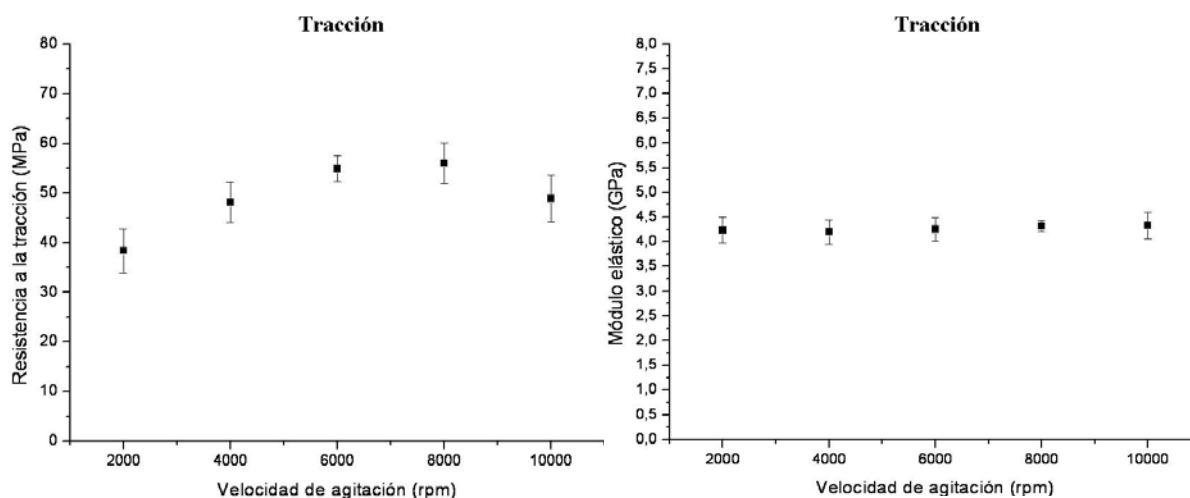


Figura 3-42. Resistencia a la tracción y modulo elástico a tracción en los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con 1% en peso de NFC procesados a diferente velocidad de agitación.

Los valores obtenidos, tanto a flexión a tres puntos como a tracción se incluyen a continuación en la Tabla 3-12.

Tabla 3-12. Valores obtenidos tras los ensayos a flexión a tres puntos y a tracción de los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con NFC(1% en peso) procesados a diferente velocidad de agitación.

Muestra	Velocidad de agitación en el procesado (rpm)	Flexión a tres puntos		Tracción	
		MOR (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo elástico (GPa)
Blanco (2000)	2000	193 ± 14	5.4 ± 0.4	56 ± 6	5.3 ± 0.4
PS-1%NFC-2000	2000	73 ± 19	4.9 ± 1.0	38 ± 4	4.2 ± 0.3
PS-1%NFC-4000	4000	109 ± 5	5.0 ± 0.2	48 ± 4	4.2 ± 0.2
PS-1%NFC-6000	6000	123 ± 19	5.8 ± 0.9	55 ± 3	4.3 ± 0.2
PS-1%NFC-8000	8000	106 ± 13	4.8 ± 0.7	56 ± 4	4.3 ± 0.1
PS-1%NFC-10000	10000	128 ± 24	5.5 ± 0.5	49 ± 5	4.3 ± 0.3

Estos resultados se pueden explicar teniendo en cuenta los diferentes grados de dispersión que se han observado en el apartado anterior. Si la NFC no se encuentra bien dispersa ésta actúa como defecto en el material, disminuyendo la propiedad mecánica, mientras que esto no ocurre si la dispersión es adecuada. Se ha observado también que en ningún caso se consigue una mejora en la propiedad mecánica respecto al material sin reforzar. Esto se debe a que esta NFC no tiene ningún tratamiento o recubrimiento superficial que pueda mejorar la intercara NFC-matriz.

De acuerdo con todo ello, se decidió preparar los siguientes materiales compuestos reforzados con NFC silanizada y realizar la agitación a 8000 rpm, ya que se ha observado tanto por Raman como a través de la medida de propiedades mecánicas que en estas condiciones se consigue una buena dispersión. Así, aunque en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos procesados a 8000 rpm no se observan mejoras apreciables respecto al procesado a 6000 rpm, el grado de dispersión de la NFC ha resultado ser más homogéneo tras el procesado a 8000 rpm. Aumentar más la velocidad no mejora la dispersión ni la propiedad mecánica, la cual puede incluso que se disminuya si se disminuye en exceso la relación de aspecto de la NFC al aplicar unas condiciones de mezclado tan enérgicas.

3.3.3 Materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con NFC silanizada

En el apartado anterior se ha observado la importancia del procesado en la dispersión de la NFC en la matriz de poliéster insaturado y la influencia negativa que tiene una dispersión deficiente del refuerzo en las propiedades mecánicas del material compuesto. Sin embargo, al haberse realizado estos materiales con NFC sin ningún tratamiento superficial encaminado a mejorar la intercara NFC-matriz, las propiedades mecánicas de estos materiales no son superiores a las del material sin reforzar. Así, una vez que se han determinado unas condiciones adecuadas para dispersar la NFC en la matriz de poliéster insaturado, se preparan materiales compuestos con diferente cantidad de silano sobre la superficie de la NFC.

Teniendo en cuenta los resultados anteriormente obtenidos, estos materiales se procesan a 8000 rpm.

3.3.3.1 Efecto de la cantidad de silano en la intercara NFC-matriz

El material sin reforzar preparado en estas mismas condiciones muestra un módulo de rotura (MOR) de 158 ± 20 MPa y un módulo elástico a flexión a tres puntos de 3.7 ± 0.4 GPa. El MOR del material sin reforzar es siempre superior al que se obtiene al añadir NFC silanizada (1% en peso), sea cual sea la cantidad de silano incorporado (Figura 3-43). Se observa además que este valor es inferior si el silano

empleado es MPS frente al VTS y que a partir de un 1% de silano en la solución inicial, una mayor incorporación de silano no disminuye más este valor. Sin embargo, el módulo elástico es en todos los casos ligeramente superior al que presenta el material sin reforzar. En este caso la influencia de la cantidad de silano parece ser menor, pero se observa la misma tendencia: la propiedad mecánica disminuye con la cantidad de silano presente hasta un determinado valor (Figura 3-43).

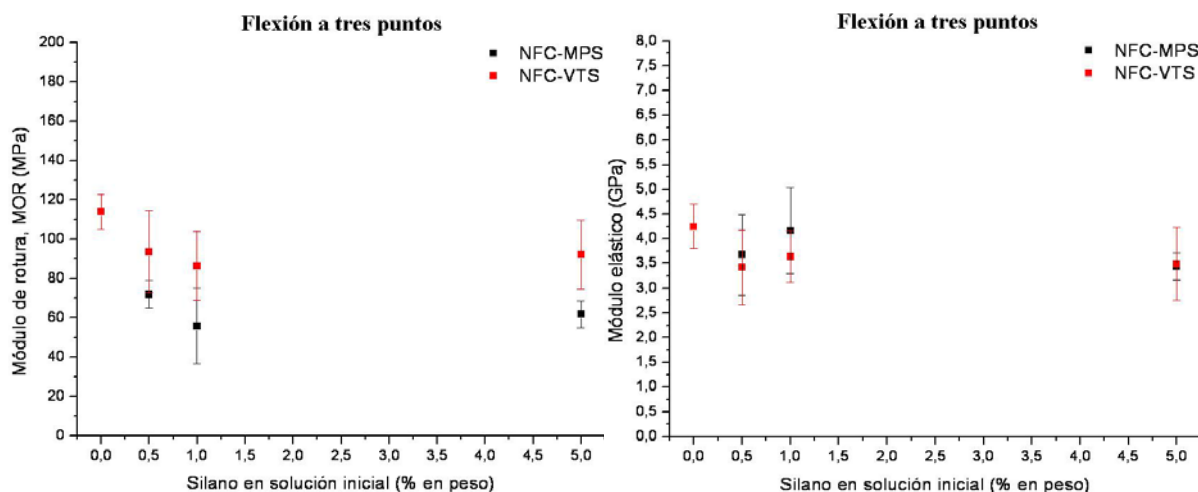


Figura 3-43. Módulo de rotura (MOR) y módulo elástico a flexión tres a tres puntos en los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con 1% en peso de NFC silanizada con diferente cantidad de MPS o VTS.

Los resultados que se observan tras los ensayos a tracción son diferentes (Figura 3-44). En este caso el material sin reforzar muestra una resistencia a la tracción de 27 ± 9 MPa y un módulo elástico obtenido a tracción de 6.6 ± 0.9 GPa. El refuerzo con NFC silanizada (1% en peso) aumenta la resistencia a la tracción si la NFC se encuentra recubierta de VTS, mientras que la NFC recubierta de MPS mantiene el valor del material sin reforzar, independientemente de la cantidad de MPS incorporada. Nuevamente, a partir de una determinada cantidad de silano incorporado (1% en solución inicial) la propiedad mecánica se mantiene.

Respecto al módulo elástico obtenido a tracción, se observa en todos los casos una pérdida de propiedad mecánica respecto al material sin reforzar, siendo esta pérdida menos acusada si la NFC se encuentra recubierta de VTS (Figura 3-44).

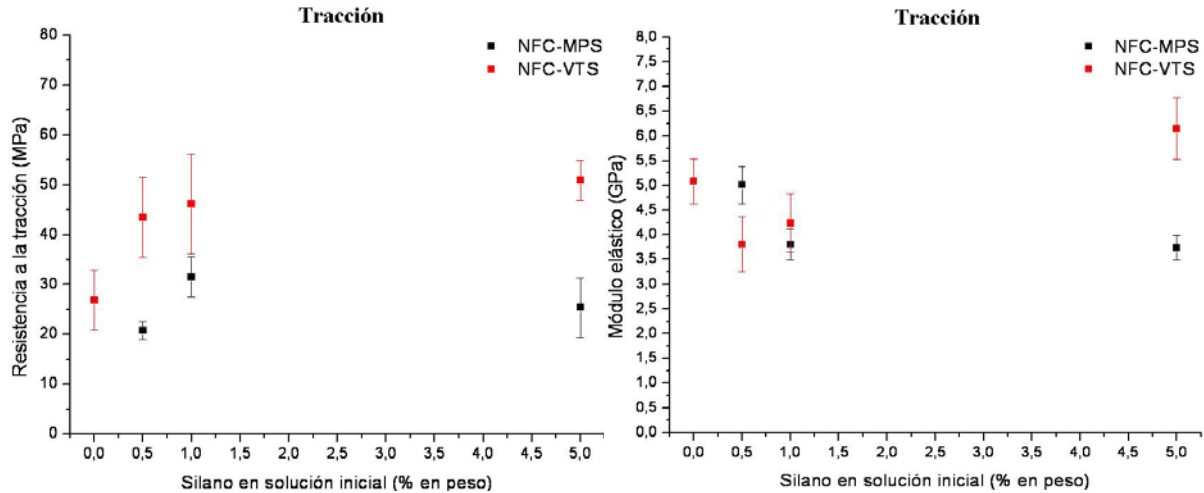


Figura 3-44. Resistencia a la tracción y módulo elástico a tracción en los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con 1% en peso de NFC silanizada con diferente cantidad de MPS o VTS.

En la Tabla 3-13 se incluyen los resultados obtenidos tras los ensayos mecánicos de flexión a tres puntos y tracción en los materiales compuestos de resina de poliéster insaturados reforzados con NFC organofilizada con diferentes cantidades de cada uno de los silanos estudiados.

Tabla 3-13. Valores obtenidos tras los ensayos a flexión a tres puntos y a tracción de los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado procesados a 8000 rpm y reforzados con NFC sin tratar y recubierta con diferentes cantiles de MPS o VTS. En todos los casos el refuerzo se encuentra en un 1% en peso.

Refuerzo (1% en peso)	Equivalent layers of silane (ELS)	Flexión a tres puntos		Tracción	
		MOR (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo elástico (GPa)
-	-	158 ± 20	3.7 ± 0.4	27 ± 9	6.6 ± 0.9
NFC	-	114 ± 9	4.2 ± 0.4	27 ± 5	5.1 ± 0.5
0.5-MPS	0.58	72 ± 7	3.7 ± 0.8	21 ± 2	5.0 ± 0.4
1-MPS	1.01	56 ± 19	4.2 ± 0.9	32 ± 4	3.8 ± 0.3
5-MPS	2.87	62 ± 7	3.4 ± 0.3	25 ± 6	3.7 ± 0.2
0.5-VTS	0.31	94 ± 21	3.4 ± 0.8	43 ± 8	3.8 ± 0.6
1-VTS	0.52	86 ± 18	3.6 ± 0.5	46 ± 10	4.2 ± 0.6
5-VTS	0.99	92 ± 17	3.5 ± 0.7	51 ± 4	6.1 ± 0.6

Estos resultados muestran que el recubrimiento no es efectivo en la transmisión de esfuerzo entre la matriz y la fibra. La única mejora en la propiedad mecánica atribuible al recubrimiento es la resistencia a la tracción, la cual sólo mejora con el recubrimiento de VTS, pero no con el de MPS. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que el recubrimiento de MPS tiende a adherir nanofibras individuales próximas entre sí, como se observó mediante microscopía electrónica (ver Figura 3-11b y

Figura 3-12c). Esto hace que la superficie efectiva entre la NFC y la matriz en la que puede ejercer su función el recubrimiento disminuye.

Por otro lado, el hecho de que sólo se mejore la resistencia a la tracción con el recubrimiento de silano respecto al refuerzo con NFC sin silanizar induce a pensar que el silano fisisorbido actúa como lubricante en la intercara matriz-nanorrefuerzo. En consecuencia, se preparan materiales compuestos reforzados con NFC con un recubrimiento de silano quimisorbido, ya que el fisisorbido se elimina previamente (tratamiento en etanol durante 1h).

En este caso se observa que el MOR disminuye respecto al material sin reforzar a medida que se incrementa la cantidad de refuerzo. La disminución que se observa en esta propiedad es más acusada para el material reforzado con NFC recubierta de MPS quimisorbido frente a los valores que se observan para la NFC sin recubrimiento o recubierta de VTS quimisorbido (Figura 3-45).

El módulo elástico obtenido mediante flexión a tres puntos aumenta con cantidades muy pequeñas de nanorrefuerzo (0.1% en peso) respecto al material sin reforzar, siendo este aumento importante si el refuerzo es con NFC recubierta de VTS quimisorbido, moderado si se recubre con MPS quimisorbido e insignificante si no se recubre la NFC. Esos incrementos en el módulo elástico disminuyen a medida que se aumenta la cantidad de nanorrefuerzo incorporada, hasta ser inapreciables si se incorpora un 1% en peso (Figura 3-45).

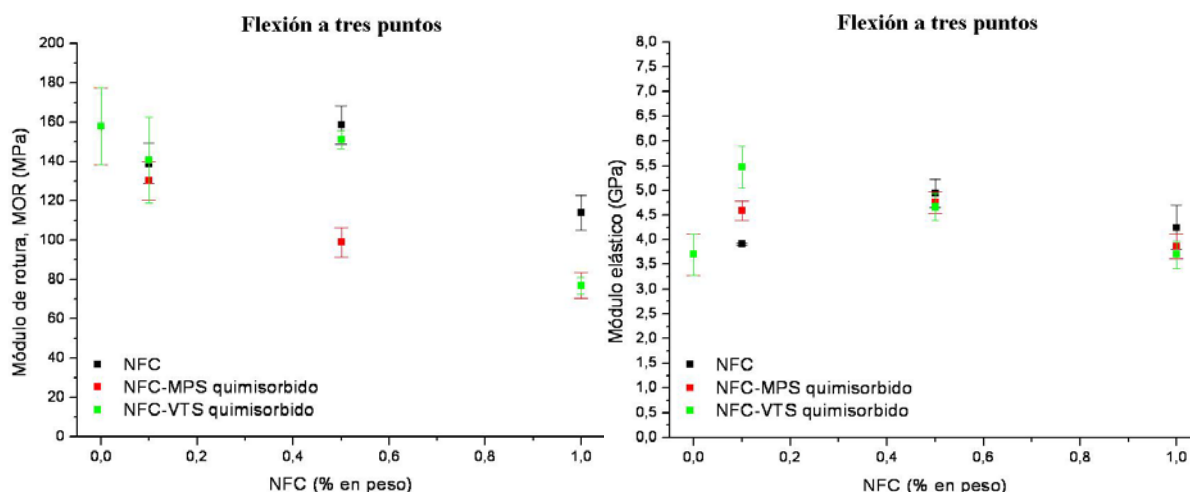


Figura 3-45. Módulo de rotura (MOR) y módulo elástico a flexión tres a tres puntos en los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con 1% en peso de NFC sin silanizar o silanizada con MPS o VTS quimisorbido (5-MPS-EtOH-1h y 5-VTS-EtOH-1h).

La resistencia a la tracción se incrementa enormemente al reforzar con un 0.5% en peso de NFC recubierta de VTS quimisorbido, siendo esta mejora mucho menor si la NFC se encuentra recubierta de MPS quimisorbido o sin recubrir. Esta mejora también es menor si el material se refuerza con un 0.1% en peso de nanorrefuerzo y casi desaparece si la cantidad de nanorrefuerzo se eleva hasta el 1% en peso. Por último, el módulo elástico a tracción disminuye a medida que se incrementa la cantidad de nanorrefuerzo en todos los casos (Figura 3-46).

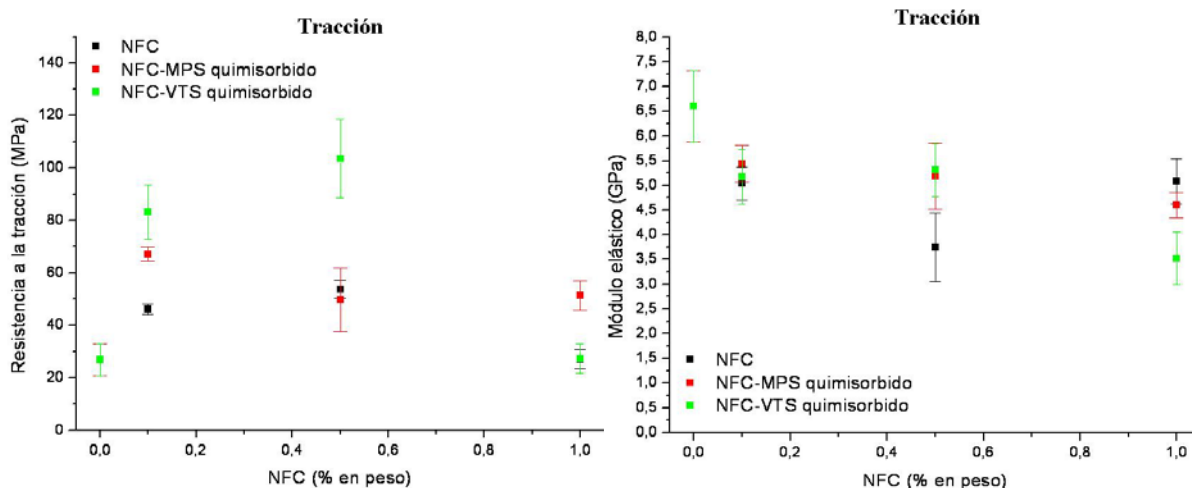


Figura 3-46. Resistencia a la tracción y modulo elástico a tracción en los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con 1% en peso de sin silanizar o silanizada con MPS o VTS quimisorbido (5-MPS-EtOH-1h y 5-VTS-EtOH-1h).

A continuación, en la Tabla 3-14 se muestran los valores obtenidos tras los ensayos de flexión a tres puntos y tracción sobre los materiales compuestos reforzados con diferente cantidad de NFC sin recubrir o recubierta con cada uno de los silanos quimisorbidos.

Tabla 3-14. Valores obtenidos tras los ensayos a flexión a tres puntos y a tracción de los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado procesados a 8000 rpm y reforzados con diferentes cantidades de NFC sin tratar y recubierta con diferentes cantiles de MPS o VTS quimisorbido (el fisisorbido se elimina previamente mediante el tratamiento en etanol durante 1h).

Material compuesto	Refuerzo (% en peso)	Flexión a tres puntos		Tracción	
		MOR (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo elástico (GPa)
PS	-	158 ± 20	3.7 ± 0.4	27 ± 9	6.6 ± 0.9
PS/NFC(0.1)	NFC (0.1 %)	139 ± 10	3.91 ± 0.02	46 ± 2	5.0 ± 0.3
PS/NFC(0.5)	NFC (0.5 %)	159 ± 10	4.9 ± 0.3	54 ± 4	3.7 ± 0.7
PS/NFC(1)	NFC (1 %)	114 ± 9	4.2 ± 0.4	27 ± 5	5.1 ± 0.5
PS/MPSq(0.1)	NFC-MPS quimisorbido (0.1 %)	130 ± 10	4.6 ± 0.2	67 ± 3	5.4 ± 0.4
PS/ MPSq (0.5)	NFC-MPS quimisorbido (0.5 %)	99 ± 8	4.7 ± 0.2	50 ± 12	5.2 ± 0.7
PS/ MPSq (1)	NFC-MPS quimisorbido (1 %)	77 ± 7	3.9 ± 0.2	51 ± 6	4.6 ± 0.3
PS/ VTSq (0.1)	NFC-VTS quimisorbido (0.1 %)	141 ± 22	5.5 ± 0.4	83 ± 11	5.2 ± 0.5
PS/ VTSq (0.5)	NFC-VTS quimisorbido (0.5 %)	151 ± 5	4.7 ± 0.3	104 ± 15	5.3 ± 0.5
PS/ VTSq (1)	NFC-VTS quimisorbido (1 %)	77 ± 4	3.7 ± 0.3	27 ± 6	3.5 ± 0.5

Mediante estos ensayos se ha demostrado la importancia de la dispersión del nanorrefuerzo en las propiedades mecánicas de material compuesto. Se ha observado que el recubrimiento con VTS resulta más conveniente que el de MPS, lo cual se puede explicar teniendo en cuenta que las NFCs tienden a adherirse unas a otras al estar recubiertas de MPS. Por último, se ha observado que la eliminación del silano fisisorbido conduce a unas mejores propiedades mecánicas, lo que demuestra que el silano fisisorbido puede ser contraproducente, actuando de lubricante en la intercara NFC-matriz. Por último, se ajusta la cantidad de nanorrefuerzo en el material, obteniéndose las mejores propiedades al reforzar con un 0.5% en peso de NFC recubierta de VTS quimisorbido. En estas condiciones el módulo elástico se mantiene, observándose una ligera mejora en el obtenido a flexión a tres puntos mientras que el valor decrece un poco si éste se obtiene a tracción. Por otro lado, el MOR se mantiene aproximadamente igual que en el material sin reforzar, mientras que se aumenta enormemente la resistencia a la tracción.

3.3.3.2 Análisis de la superficie de fractura

El análisis de la superficie de fractura permite encontrar defectos en el material compuesto, que pueden ser origen de la fractura, como puede observarse en la Figura 3-47a. En estas imágenes se observan las marcas de río próximas al origen de la fractura, las cuales indican dicho origen y la dirección de propagación de la grieta. Se

observa en estas imágenes la ausencia de deformación plástica, lo que corresponde a una fractura frágil que es de esperar en este tipo de material.

En este tipo de resina se produce la ruptura de forma fibrilar (Figura 3-47b), lo que no debe confundirse con marcas de “*pull-out*”.

Otro aspecto importante que revelan estas imágenes es la necesidad de realizar un tratamiento que mejore la intercara matriz-nanorrefuerzo, ya que la NFC se desprende con mucha facilidad de la matriz, indicando una débil interacción (Figura 3-47c y d). En estas imágenes se observan tanto los nanofilamentos individuales desprendidos como los surcos que dejan al ser desprendidos. El que no se observen irregularidades en los surcos que dejan las NFCs al ser arrancadas es de nuevo indicativo de una pobre interacción, ya que en un material en el que la NFC interaccione fuertemente con la matriz o se encuentre unida mediante enlace covalente se debe poder observar que la NFC se lleva consigo algo de matriz al ser arrancada.

Por último, en este material se observan grandes aglomerados de NFC (Figura 3-47e). Esto no debe sorprender ya que ya se ha demostrado que la dispersión de la NFC en este material es pobre debido a la baja velocidad agitación empleada en el procesado (2000 rpm).

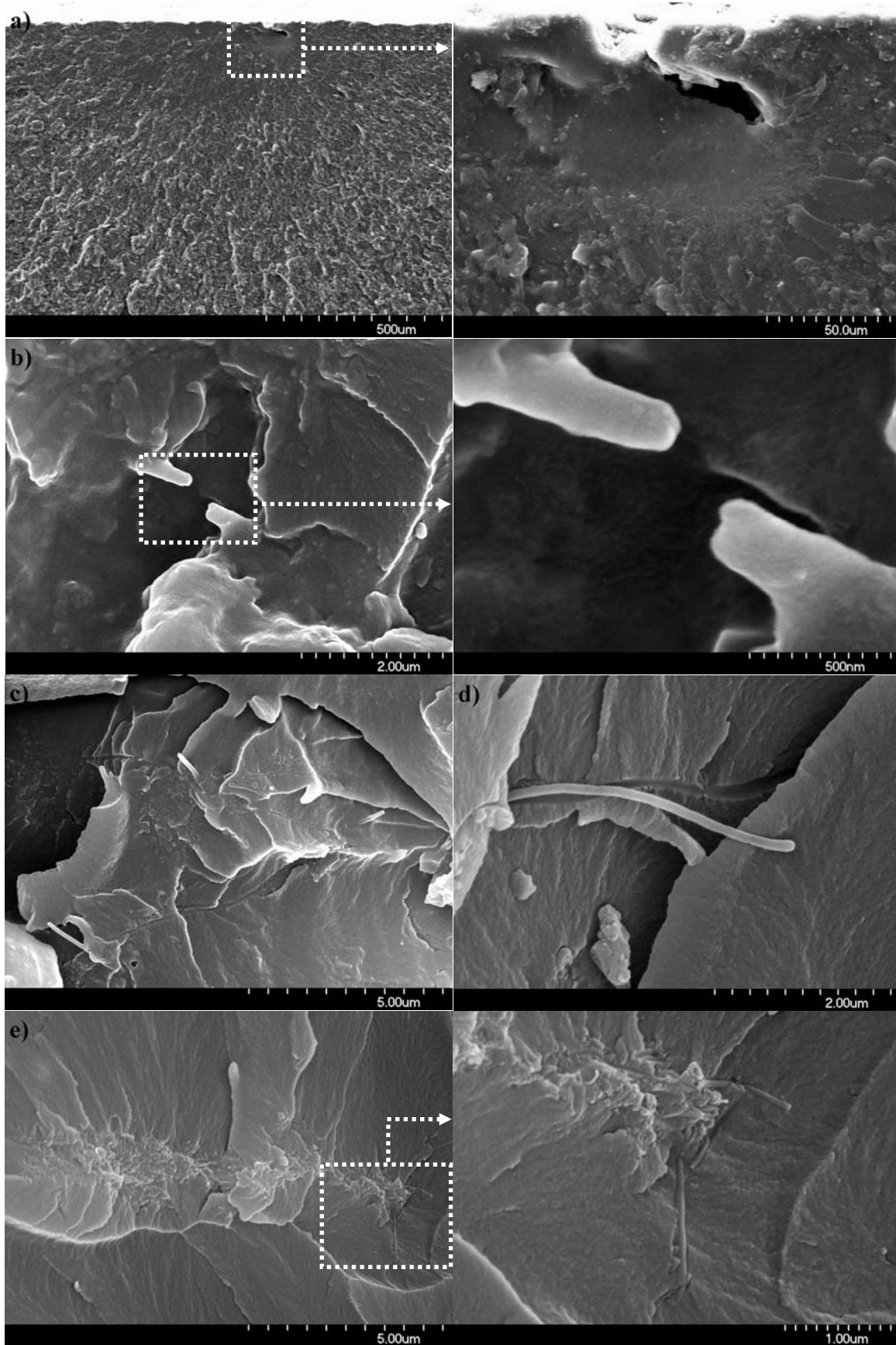


Figura 3-47. Imágenes obtenidas mediante FE-SEM de la superficie de fractura del material compuesto de resina de poliéster insaturado reforzado con NFC (1% en peso) procesado a 2000 rpm.

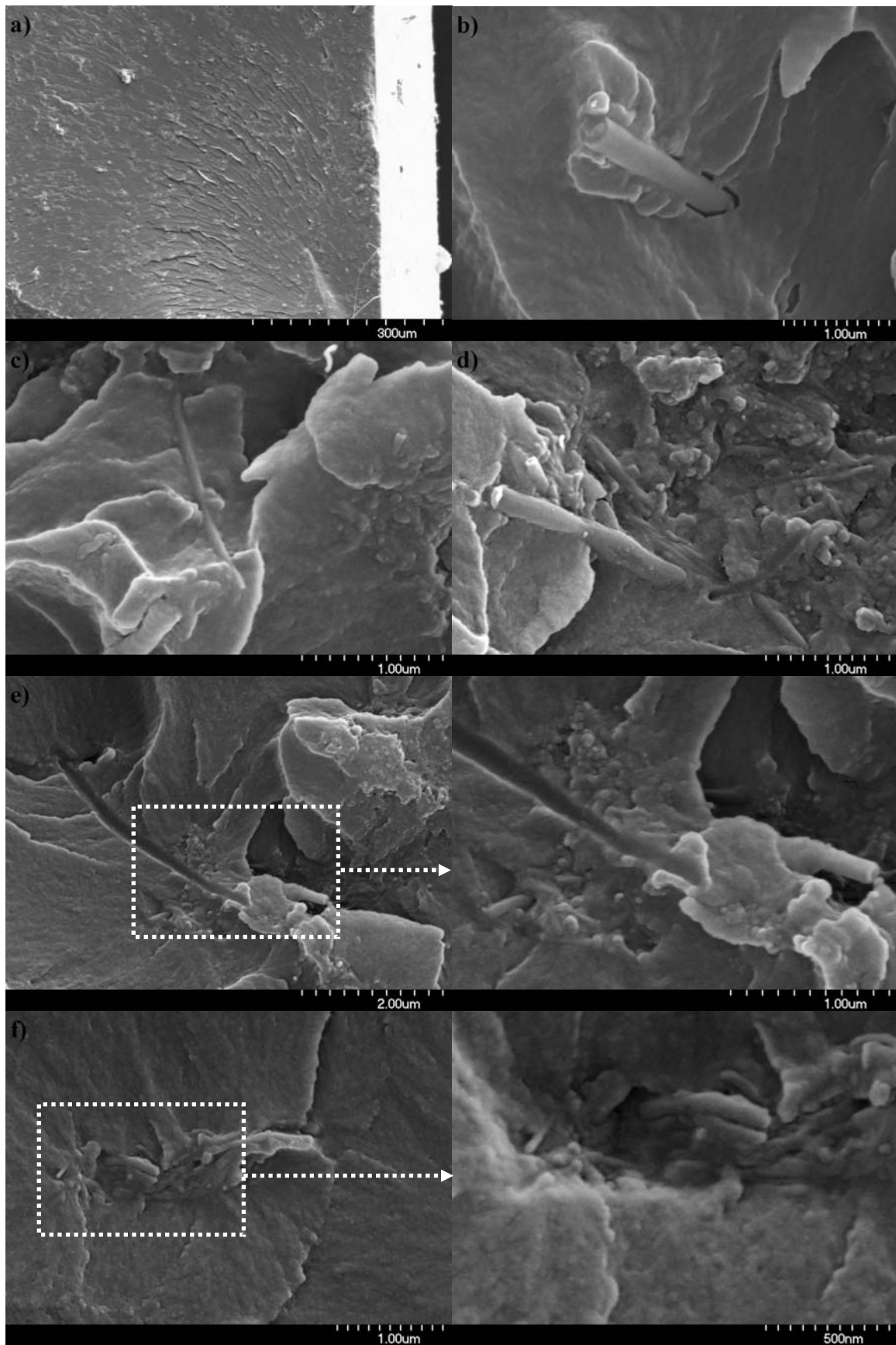


Figura 3-48. Imágenes obtenidas mediante FE-SEM de la superficie de fractura del material compuesto de resina de poliéster insaturado reforzado con NFC (1% en peso) procesado a 8000 rpm.

En las imágenes correspondientes al material procesado a 8000 rpm (Figura 3-48), se observan, igualmente, las marcas de río que indican el origen de la fractura (Figura 3-48a). Del mismo modo, esta superficie de fractura se corresponde con un material frágil. Nuevamente, se observa una pobre interacción entre la superficie de la NFC y la matriz de poliéster insaturado, ya que se observa la ausencia de contacto entre el nanofilamento de carbono (Figura 3-48b), o el surco libre de imperfecciones que deja una NFC individual al ser arrancada (Figura 3-48e). En esta caso también se observan aglomerados de NFC (Figura 3-48d, e y f), pero estos tienen un menor tamaño que los que se han observado en el material procesado a tan solo 2000 rpm (Figura 3-47e), como es de esperar teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio de la dispersión mediante espectroscopía Raman (apartado 3.3.2.1).

A continuación se muestran las imágenes obtenidas por FE-SEM de la superficie de fractura de los materiales compuestos reforzados con un 0.5% de NFC sin tratar o silanizada habiéndose eliminado previamente el silano fisisorbido mediante el tratamiento en etanol durante 1h. En el material reforzado con NFC sin tratar se observan aglomerados de gran tamaño, en los cuales, además, la interacción de la NFC con la matriz de poliéster insaturado es pobre, como indican los surcos lisos que dejan los nanofilamentos de carbono individuales tras ser arrancados (Figura 3-49a). Sin embargo, en las muestras reforzadas con NFC silanizada se observa que el tamaño de los aglomerados es menor (Figura 3-49b y c). Esta diferencia se observa en mayor medida en el material reforzado con NFC recubierta de VTS, ya que, como ya se ha indicado, el recubrimiento de MPS hace que algunas NFCs se adhieran entre sí.

En las imágenes correspondientes al material reforzado con NFC silanizada se observa también una mejor interacción entre los nanofilamentos de carbono y la matriz de poliéster insaturado, ya que no se observan huecos entre ambas fases.

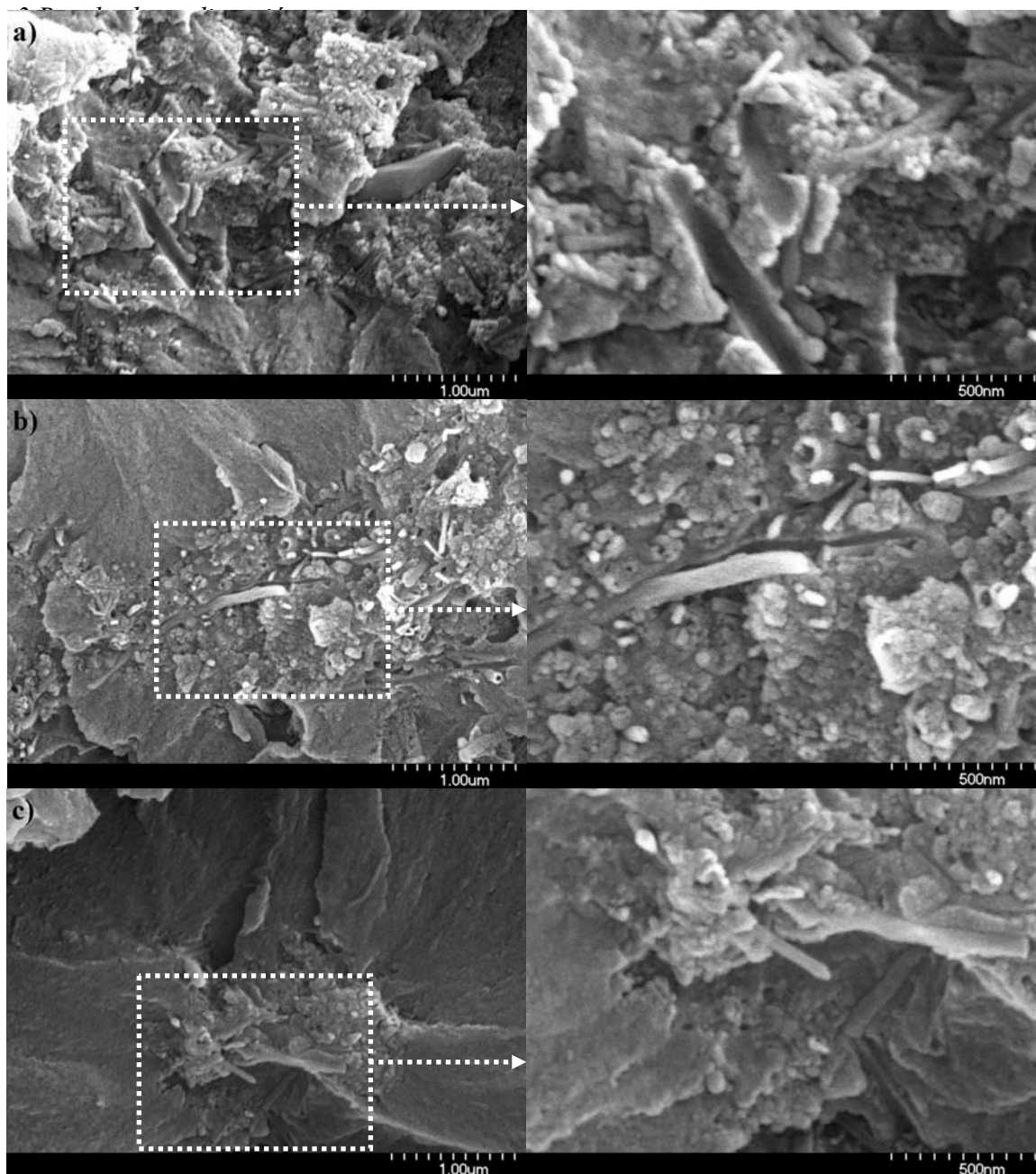


Figura 3-49. Imágenes obtenidas por FE-SEM de la superficie de fractura de los materiales compuestos de resina de poliéster procesados a 8000 rpm y reforzados con un 0.5% en peso de NFC original (a), NFC recubierta de MPS quimisorbido (b) y NFC recubierta de VTS quimisorbido (c). El disolvente empleado para eliminar el silano fisisorbido es etanol y el tratamiento se realiza durante 1h, partiendo de la NFC recubierta con la máxima cantidad de silano incorporado (5-MPS o 5-VTS).

3.3.4 Comportamiento frente a la llama de los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con NFC

3.3.4.1 Efecto de la concentración de NFC

El efecto de la concentración de la NFC en el material compuesto de resina de poliéster insaturado se estudia sobre los materiales discutidos en el apartado 3.3.1.

Se observa que la presencia de NFC en el material compuesto de resina de poliéster insaturado aumenta el tiempo que tarda en extinguirse la llama (Figura 3-50). Esto implica una mejora respecto a su comportamiento frente al fuego, aunque se sigue comportando como un material inflamable y no adquiere propiedades autoextinguibles. Así, un aumento en el tiempo que tarda en extinguirse la llama implica que se desprende menos calor por unidad de tiempo, lo cual indica que se deberían observar mejoras con técnicas más avanzadas (y más costosas) como el ensayo mediante cono calorimétrico.

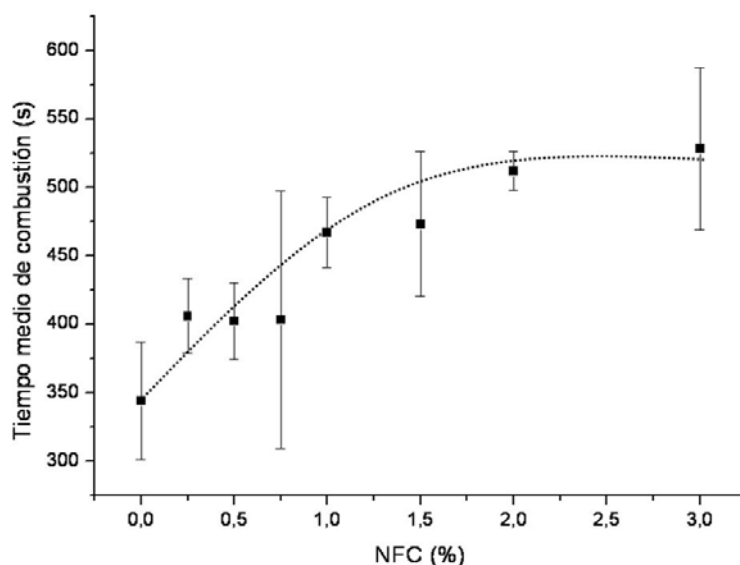


Figura 3-50. Influencia de la cantidad de NFC en un material compuesto de resina de poliéster insaturado respecto al tiempo que tarda en consumirse una probeta de dimensiones $2 \times 3 \times 0,4 \text{ mm}^3$. La línea punteada es sólo orientativa.

Además, con ciertas cantidades de NFC añadida el porcentaje de masa consumido desciende, a pesar de que estos porcentajes son muy elevados, como es de esperar ya que este tipo de resina es altamente inflamable (Figura 3-51).

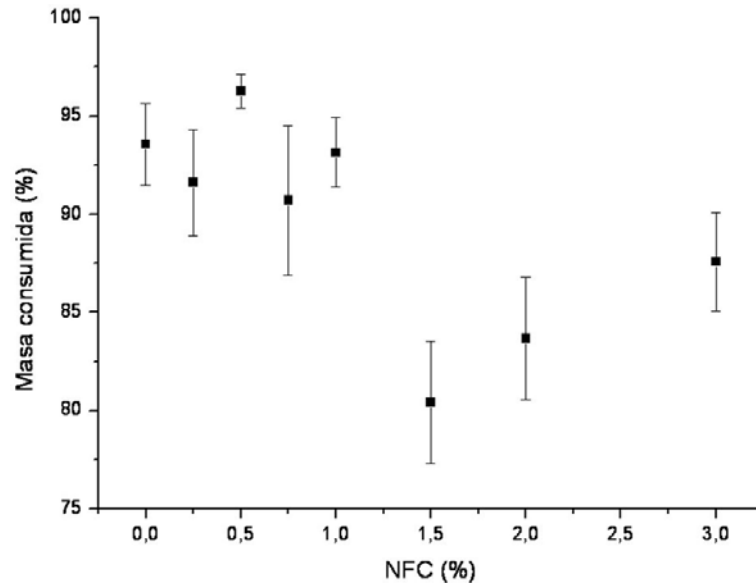


Figura 3-51. Masa consumida en tanto por ciento respecto a la cantidad de NFC presente en el material compuesto de resina de poliéster insaturado reforzado con NFC.

En esta Figura 3-35 se observa que se consume menor porcentaje en masa de la probeta durante la combustión cuando ésta se encuentra reforzada con un 1.5-2% en peso de NFC. Atendiendo a la Figura 3-50, se puede afirmar que los mejores resultados respecto al comportamiento frente a la llama se obtienen al reforzar la resina con un 2% en peso de NFC.

Un aspecto importante que se observa en la realización de estos ensayos es que en la combustión de las probetas en las que hay NFC se conserva en mayor medida su forma original tras la combustión. En la Figura 3-52 se muestran fotografías de las probetas iniciales de los materiales compuestos sin NFC y con un 2% en peso de NFC, tanto antes como después de la combustión. En esta figura se observa claramente que la presencia de NFC ayuda a que se conserve la forma inicial de la probeta en mayor medida, la cual se pierde por completo en las probetas que no tienen NFC.

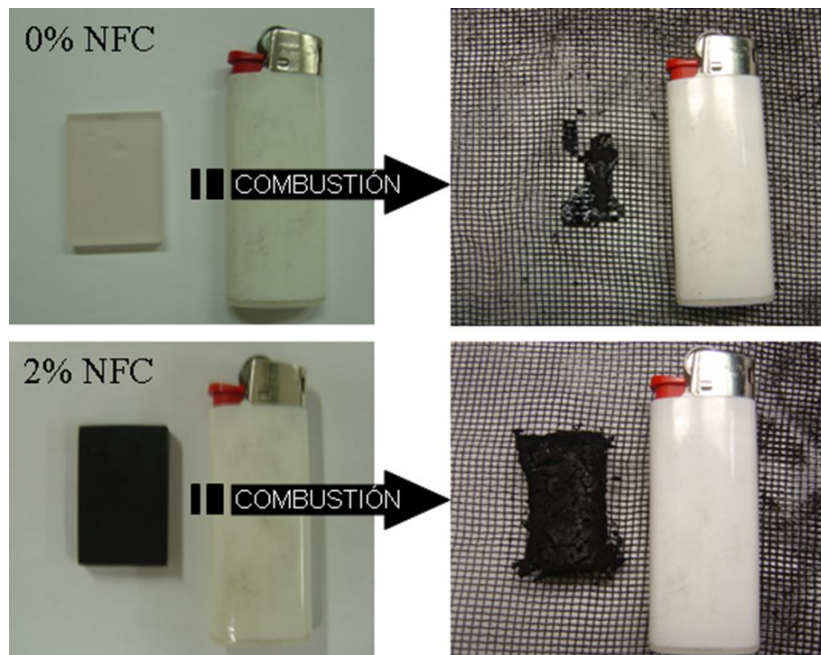


Figura 3-52. Fotografías de las probetas de resina de poliéster insaturado sin NFC y con un 2% en peso tanto antes como después de la combustión.

Resulta llamativo que se pierda tanto peso en los casos en los que se añade cierta cantidad de NFC (a partir del 1% en peso) teniendo en cuenta que las probetas conservan en cierta medida la forma original, no como las que no tienen NFC o tienen muy poca, en las cuales el residuo es pequeño y su forma no recuerda a la forma original. Esto indica que la NFC no se consume durante la combustión de la probeta, de manera que da consistencia a la forma final de la probeta pero no disminuye de forma sustancial la masa consumida.

Para confirmar que la NFC resiste el proceso de quemado se han observado los residuos de la combustión mediante FE-SEM (Figura 3-53).

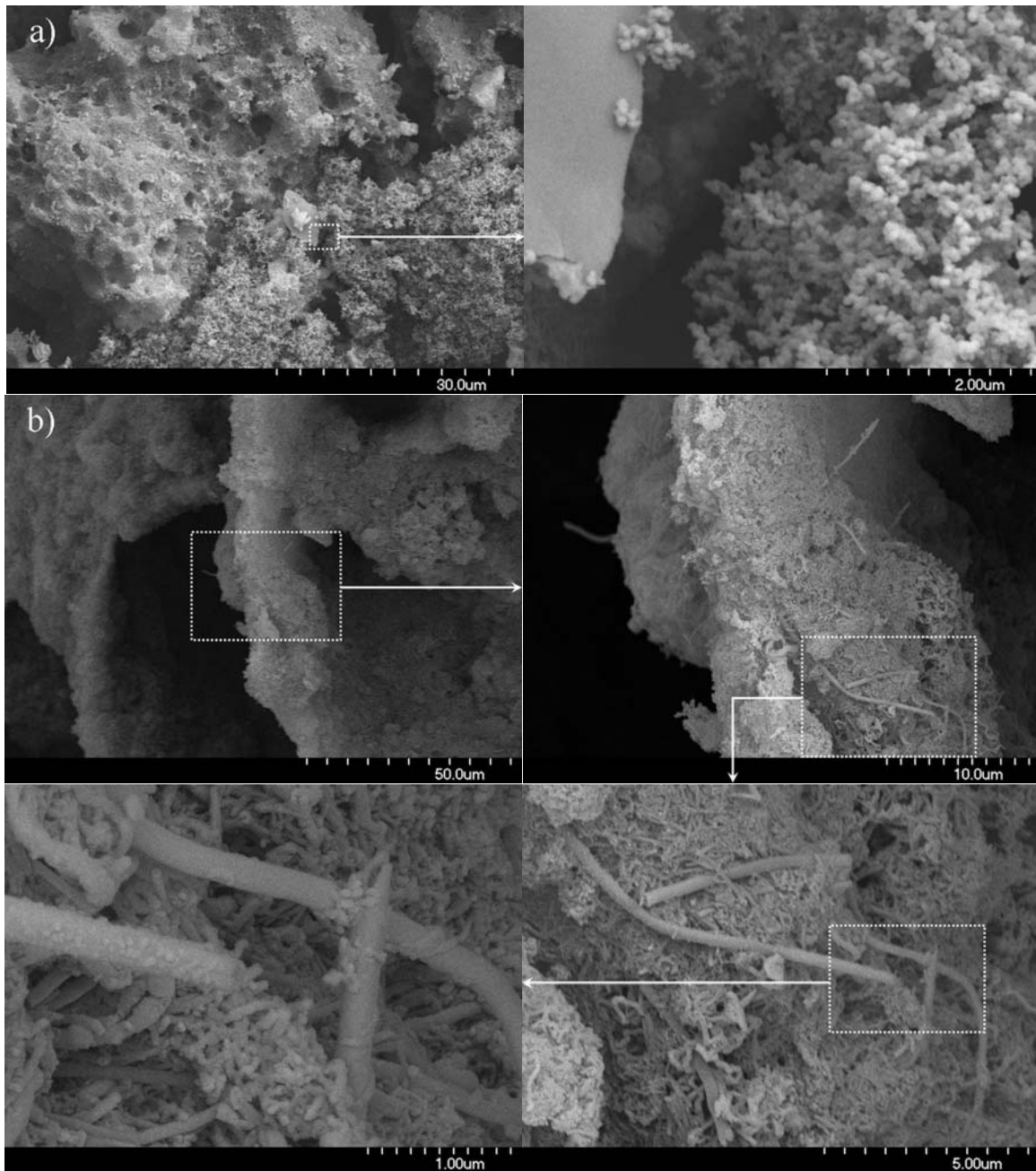


Figura 3-53. Imágenes obtenidas por FE-SEM del residuo tras el proceso de quemado de la resina de poliéster sin reforzar (a) y reforzada con un 1% en peso de NFC (b).

En esta Figura 3-37 se observa la gran degradación que sufre la resina de poliéster durante el proceso de quemado (Figura 3-53a). Sin embargo, se observa que hay gran cantidad NFCs en el residuo del material compuesto tras el quemado (Figura 3-53b). Se confirma así que las NFCs resisten el quemado de los materiales compuestos de resina de poliéster. Esto explica que se conserve en mayor medida la

morfología de la probeta tras el quemado si ésta lleva una cantidad suficiente de NFC, la cual se sitúa alrededor del 2% en peso (Figura 3-52).

3.3.4.2 Efecto de la dispersión de la NFC

El efecto de la dispersión de la NFC en el comportamiento frente a la llama del material compuesto de resina de poliéster insaturado se estudia sobre los materiales discutidos en el apartado 3.3.2.

Las probetas de resina de poliéster insaturado sin reforzar presentan un tiempo de combustión medio de 282 ± 16 segundos, considerablemente inferior al que se observa en los materiales reforzados con un 1% de NFC en peso, como ya se vio en el apartado 3.3.4.1.

En la Figura 3-54 se observa que la correcta dispersión de la NFC en la matriz, ya estudiada en el apartado 3.3.2.1, aumenta el tiempo de combustión medio de las probetas ensayadas.

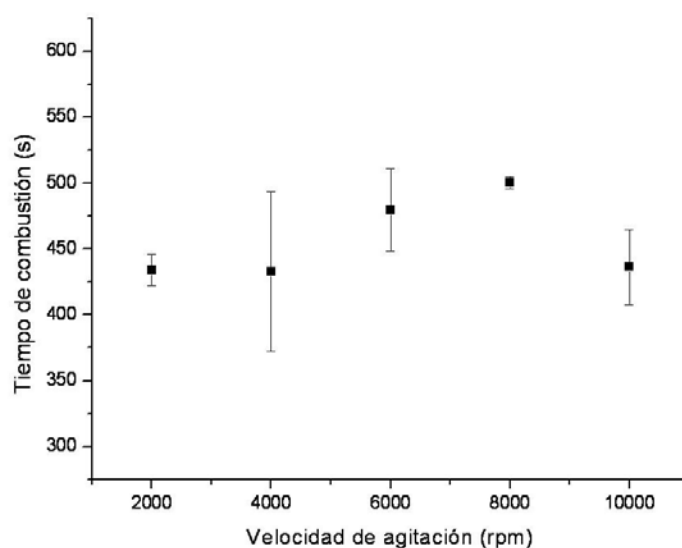


Figura 3-54. Influencia de la velocidad de agitación en el procesado de un material compuesto de resina de poliéster insaturado reforzado con un 1% de NFC en pesos respecto al tiempo que tarda en consumirse una probeta de dimensiones $2 \times 3 \times 0.4 \text{ mm}^3$.

En esta figura se observa que el material procesado a 8000 rpm, condiciones que conducen a la mejor dispersión, es el que presenta mayor tiempo de combustión. Además, se observa que los materiales procesados a 2000 y 4000 rpm presentan tiempos de combustión sensiblemente inferiores, siendo estos materiales los que

presentan una dispersión deficiente. Por último, se observa que el material procesado a 10000 rpm presenta un tiempo de combustión inferior al del procesado a 6000 u 8000 rpm. Además, se observó en el apartado 3.3.2.2 que la resistencia a la tracción del material procesado a esta velocidad de agitación es ligeramente inferior a la que presentan los materiales procesados a velocidades de agitación inferiores. Esto indica que unas condiciones de procesado tan agresivas pueden haber dañado la NFC, disminuyendo la relación de aspecto de la misma. El hecho de que unas condiciones de procesado agresivas puedan reducir la relación de aspecto de la NFC ya fue demostrado con anterioridad por otros autores [217].

3.3.4.3 Efecto de la interfase NFC-matriz

En la Figura 3-55 se muestra el tiempo de combustión medio de las probetas ensayadas en los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado reforzados con diferentes cantidades de NFC sin tratar o silanizada sobre la cual se ha eliminado el silano fisisorbido.

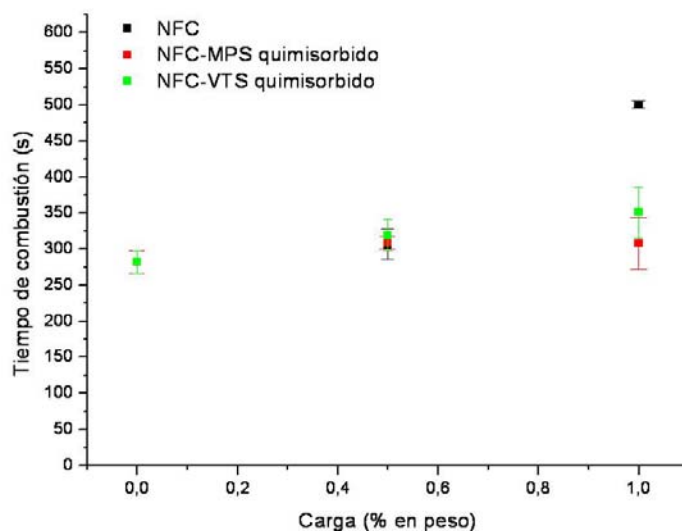


Figura 3-55. Tiempo de combustión medio de las probetas de matriz de resina de poliéster insaturado reforzada con diferentes cantidades de NFC sin tratar o silanizada únicamente con silano quimisorbido. Las probetas ensayadas tienen unas dimensiones de $2 \times 3 \times 0,4 \text{ mm}^3$.

En esta figura se observa que el tiempo de combustión del material compuesto reforzado con NFC sin tratar es superior al que muestran los materiales reforzados con NFC silanizada, siendo esta diferencia superior con mayores porcentajes de carga (1% en peso), ya que una mayor cantidad de NFC aumenta en mayor medida el tiempo de

combustión, como ya se vio en el apartado 3.4.1. Así, se observa que el tiempo de combustión disminuye si la NFC se silaniza, siendo este efecto mayor si ésta es tratada con MPS. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que el silano no retrasa la combustión del material compuesto, ya que su cadena orgánica se quema con facilidad. Así, al reforzar con una misma cantidad en peso de NFC silanizada, la cantidad real de NFC que se añade disminuye, siendo esta disminución mayor en el caso del MPS, ya que este silano se incorpora en mayor medida.

3.3.5 Conclusiones parciales

Se ha observado que una cantidad elevada de NFC puede dificultar el curado de una resina de poliéster insaturado. Sin embargo, si se aumenta la velocidad de agitación en el procesado la resina puede curar correctamente, debido a que se consigue una mejor dispersión de la NFC en la matriz de poliéster.

Se ha demostrado que es posible determinar el grado de dispersión de la NFC en una matriz polimérica como la de poliéster insaturado mediante el empleo de espectroscopia Raman. Además, se ha comprobado que una correcta dispersión de la NFC en el material mejora no sólo las propiedades mecánicas del material sino que también se obtienen mejoras en el comportamiento frente a la llama.

Se ha conseguido mejorar la resistencia a la tracción reforzando la matriz de poliéster insaturado con un 0.5% en peso de NFC recubierta de VTS fisisorbido manteniéndose el módulo elástico y el de rotura en valores similares. El hecho de que incorporaciones superiores o el recubrimiento de MPS no mejore estos resultados se relaciona con la formación de aglomerados, que actúan como defectos en el material.

Por último, se han observado mejores propiedades mecánicas en los materiales compuestos reforzados con NFC recubierta de silano quimisorbido respecto a los reforzados con NFC silanizada sobre la cual no se ha eliminado la parte de silano fisisorbido. Esto es debido a que el silano fisisorbido no ejerce función de promotor de adhesión y puede incluso llegar a actuar como lubricante en la intercara NFC-matriz.

3.4 Materiales compuestos de resina de viniléster

En el anterior apartado se ha observado que las mejores propiedades mecánicas se consiguen al reforzar la resina de poliéster insaturado con NFC silanizada sobre la cual se ha eliminado el silano fisisorbido. Estas mejoras son atribuibles a la posible reacción entre la insaturación del grupo no hidrolizable de cada uno de los silanos empleados y las insaturaciones presentes tanto en el estireno como en la propia resina de poliéster insaturado. Así, cabe esperar que la NFC silanizada de este modo pueda reforzar otras matrices, como por ejemplo la matriz de resina de viniléster, ya que esta matriz también presenta insaturaciones susceptibles de reaccionar con los silanos en el proceso de curado de la misma, el cual es análogo al de la resina de poliéster insaturado.

En este apartado se determina la concentración de NFC adecuada para reforzar una matriz estervinílica mediante la medida de sus propiedades mecánicas a compresión.

Una vez establecida la concentración de nanorrefuerzo adecuada se miden las propiedades mecánicas de los materiales reforzados con la cantidad elegida de NFC organofilizada.

3.4.1 Efecto de la concentración de NFC

En los materiales compuestos de resina estervinílica se ha estudiado, en primer lugar, la cantidad óptima de NFC a emplear en el refuerzo. Las propiedades mecánicas de estos materiales han sido evaluadas mediante ensayos de compresión.

En la Figura 3-56 se muestran diferentes curvas tensión-deformación, representativas de cada una de las muestras ensayadas. En esta figura se observa que estas curvas muestran un comportamiento lineal hasta una deformación de alrededor del 5%, lo que se corresponde con una deformación elástica. A partir de este punto, a medida que se incrementa la deformación producida sobre las probetas se observa un comportamiento no lineal, lo que se debe a un comportamiento plástico. La forma de estas curvas es característica de polímeros termoestables sometidos a compresión.

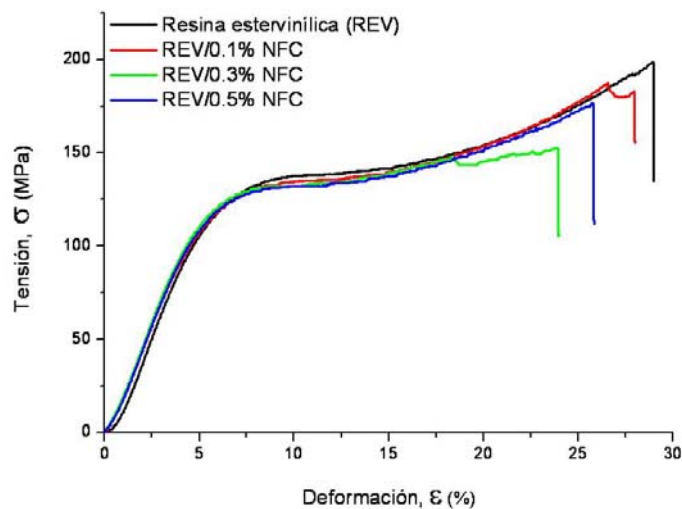


Figura 3-56. Curvas tensión-deformación representativas de los materiales compuestos de resina estervinilica reforzados con diferente cantidad de NFC.

A partir de estas curvas se pueden obtener diferentes parámetros, como la resistencia a la compresión ($\sigma_{\text{máx}}$), el módulo elástico a compresión (E) o la deformación última que soportan las probetas antes de fracturarse ($\epsilon_{\text{últ}}$).

En la siguiente figura se muestra la resistencia a la compresión y el módulo a compresión en función de la cantidad de NFC empleada como refuerzo (Figura 3-57a y b respectivamente).

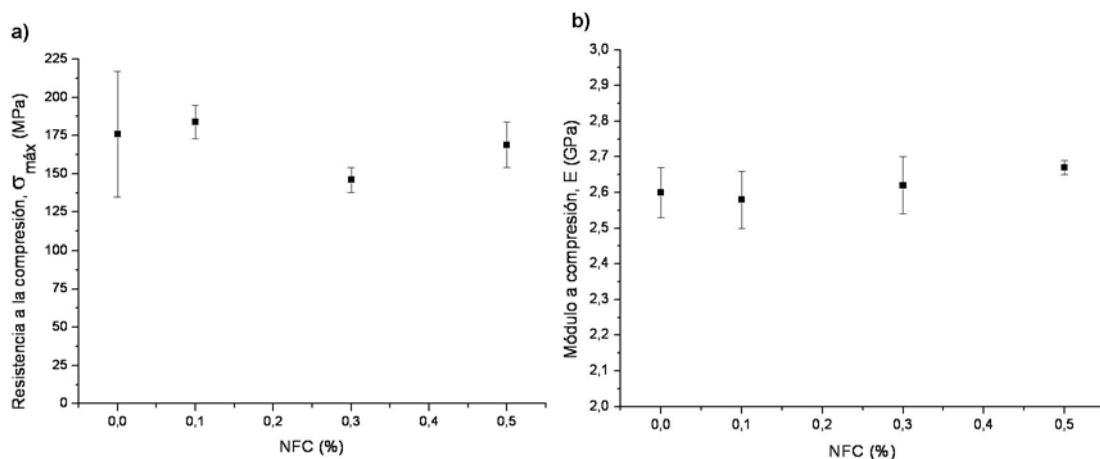


Figura 3-57. Resistencia a la compresión (a) y módulo (b) de los materiales compuestos de resina estervinilica reforzados con diferente cantidad de NFC.

En esta figura se observa que la presencia de NFC ejerce mayor influencia en la resistencia a la compresión (Figura 3-57a) que en el módulo (Figura 3-57b). Así, con tan sólo un 0.1% en peso de NFC se consigue incrementar ligeramente la resistencia a la compresión sin disminuir de manera significativa el módulo a compresión.

Los valores medios así obtenidos se muestran en la Tabla 3-15, junto con el valor medio de deformación última que las probetas soportan antes de fracturarse.

Tabla 3-15. Propiedades mecánicas obtenidas a compresión de los materiales compuestos de resina estervinílica reforzados con diferente cantidad de NFC.

Material compuesto	NFC (%)	σ_{\max} (MPa)	E (GPa)	$\epsilon_{\text{últ}}$ (%)
Resina de estervinílica (REV)	-	176 ± 41	2.60 ± 0.07	29.0 ± 0.8
REV/0.1%NFC	0.1	184 ± 11	2.58 ± 0.08	26.1 ± 1.6
REV/0.3%NFC	0.3	146 ± 8	2.62 ± 0.08	23.8 ± 0.1
REV/0.5%NFC	0.5	169 ± 15	2.67 ± 0.02	25.9 ± 1.0

En esta tabla se observa que la deformación que estos materiales son capaces de soportar antes de fracturarse disminuye en todos los casos tras la adición de NFC. Sin embargo, la menor disminución de este valor se observa para la muestra que contiene tan sólo un 0.1% de NFC en peso. Teniendo en cuenta que esta es la cantidad de NFC que conduce a los mejores resultados respecto a la resistencia a la compresión, se elige dicha cantidad para reforzar la matriz estervinílica con NFC silanizada.

3.4.2 Materiales compuestos de resina de estervinílica reforzados con NFC recubierta con agentes de acoplamiento de tipo silano

A partir de los resultados anteriormente obtenidos se preparan materiales compuestos de resina de viniléster reforzados con un 0.1% en peso de NFC sin tratar y silanizada con la máxima cantidad de cada silano estudiado, tanto tras la silanización directa como tras la eliminación del silano fisisorbido tras el tratamiento en etanol durante 1h. Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos así preparados se mediante ensayos a compresión.

En la Figura 3-58 se muestran curvas tensión-deformación representativas de cada uno de los materiales estudiados. De forma análoga a lo expuesto en el anterior apartado, se observa una primera zona de deformación elástica a valores de deformación moderados, en los cuales la relación tensión-deformación es lineal. A continuación, si se aumenta la deformación a la que se somete la muestra, la relación con la tensión deja de ser lineal, indicando que se ha entrado en la zona de deformación plástica.

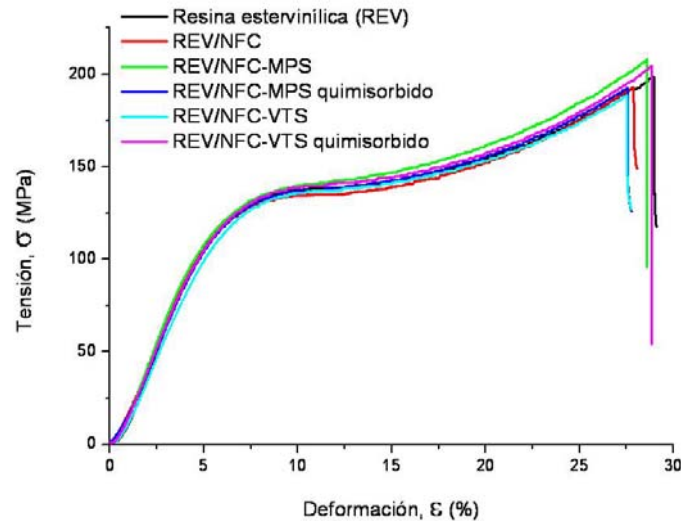


Figura 3-58. Curvas tensión-deformación representativas de los materiales compuestos de resina estervinílica sin reforzar, reforzados con un 0.1% en peso de NFC sin tratar y silanizada.

A partir de estas curvas se pueden obtener diferentes parámetros, como la resistencia a la compresión ($\sigma_{\text{máx}}$), el módulo a compresión (E) o la deformación última que soportan las probetas antes de fracturarse ($\epsilon_{\text{últ}}$).

En la siguiente figura se muestra la resistencia máxima a la compresión o el módulo a compresión en función de la cantidad de NFC empleada como refuerzo (Figura 3-59a y b respectivamente).

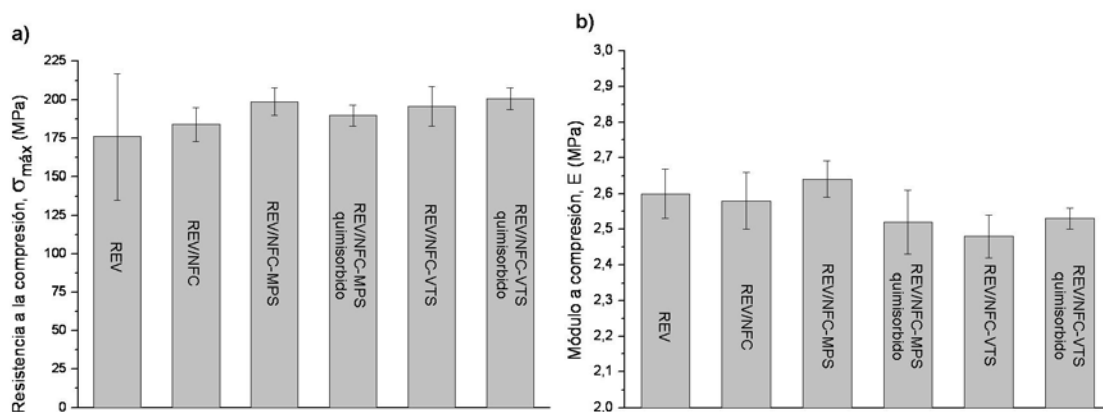


Figura 3-59. Resistencia a la compresión (a) y módulo (b) de los materiales compuestos de resina estervinílica reforzados con un 0.1% en peso de NFC sin tratar y silanizada.

Respecto a la resistencia a la compresión, se observa que el refuerzo con NFC aumenta ligeramente el valor que presenta la resina estervinílica sin reforzar. Además, si la NFC se encuentra silanizada, este aumento es algo más pronunciado (Figura 3-59a). Respecto al módulo a compresión, se observan pequeñas variaciones en los

valores que presentan los materiales compuestos tras ser reforzados con NFC silanizada (Figura 3-59b). Así, el material reforzado con NFC recubierta de MPS aumenta ligeramente este valor mientras que si la NFC se recubre con VTS este valor disminuye ligeramente.

A continuación se muestran los valores medio obtenidos de resistencia a la compresión y módulo junto con la deformación última que las probetas soportan antes de fracturarse (Tabla 3-16).

Tabla 3-16. Propiedades mecánicas obtenidas a compresión de los materiales compuestos de resina estervinílica reforzados con un 0.1% en peso de NFC sin tratar y silanizada.

Material compuesto	NFC (%)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (GPa)	$\epsilon_{\text{últ}}$ (%)
Resina de viniléster (REV)	-	176 ± 41	2.60 ± 0.07	29.0 ± 0.8
REV/NFC	0.1	184 ± 11	2.58 ± 0.08	26.1 ± 1.6
REV/NFC-MPS	0.1	199 ± 9	2.64 ± 0.05	28.1 ± 1.4
REV/NFC-MPS quimisorbido	0.1	190 ± 7	2.52 ± 0.09	27.5 ± 0.6
REV/NFC-VTS	0.1	196 ± 13	2.48 ± 0.06	28.9 ± 1.1
REV/NFC-VTS quimisorbido	0.1	201 ± 7	2.53 ± 0.03	28.8 ± 1.1

Teniendo en cuenta los valores que se muestran en esta tabla, se puede afirmar que el refuerzo más efectivo se produce al incorporar a la matriz de viniléster NFC silanizada con VTS quimisorbido, ya que se mejora la resistencia a la compresión manteniéndose el módulo a compresión y la deformación última que soportan las probetas antes de fracturarse en valores muy próximos a los la resina estervinílica sin reforzar. Conviene recordar que este es precisamente el mismo recubrimiento sobre la NFC que ha mostrado los mejores resultados en los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado.

3.4.3 Análisis de la superficie de fractura

En las imágenes obtenidas por FE-SEM de la superficie de fractura se observan en todos los casos las marcas de río y crestas, como corresponde con una resina termoestable (Figura 3-60). La superficie de fractura presenta un aspecto poco rugoso en el caso de la resina estervinílica sin reforzar (Figura 3-60a y b), mientras que si ésta se encuentra reforzada con NFC se observan más rugosidades (Figura 3-60c y d). Además, si la NFC se encuentra recubierta con VTS quimisorbido, esta superficie muestra un aspecto aún más rugoso (Figura 3-60e y f). La rugosidad de la superficie

de fractura se encuentra relacionada con el consumo de energía en la formación de dicha fractura [84, 223].

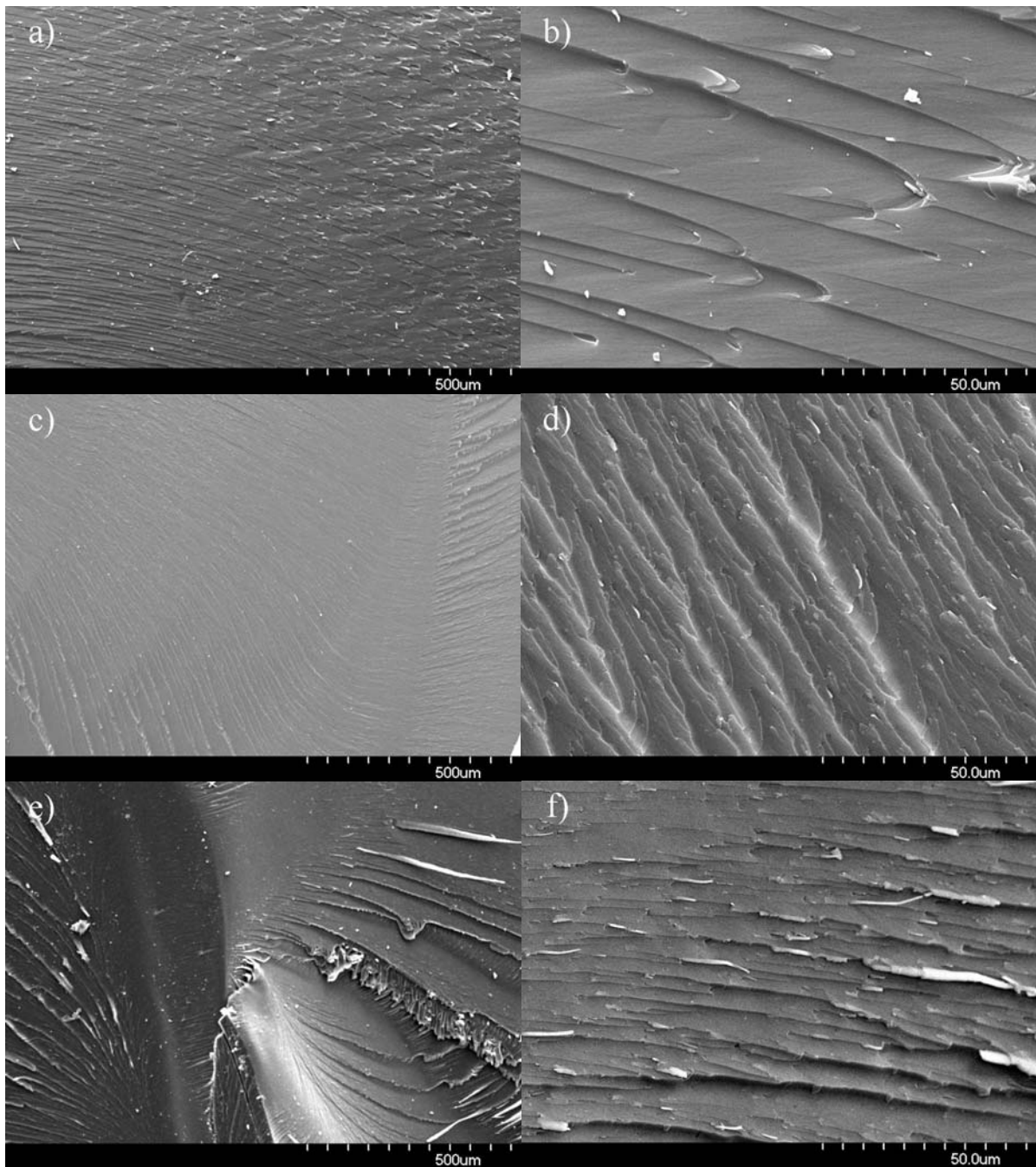


Figura 3-60. Imágenes obtenidas mediante FE-SEM de la superficie de fractura del material compuesto de resina estervinilica sin reforzar (a y b) y reforzada con un 0.1% en peso de NFC sin recubrir (c y d) y recubierta de VTS quimisorbido (e y f).

Respecto a la interfase NFC-matriz, se observa que esta no es robusta si el refuerzo se realiza con NFC sin tratar (Figura 3-61a), ya que se observan huecos entre la NFC y la matriz. Sin embargo, si la NFC se encuentra recubierta de VTS

quimisorbido (Figura 3-61b y c), no se observa discontinuidad alguna entre la NFC y la matriz estervinílica.

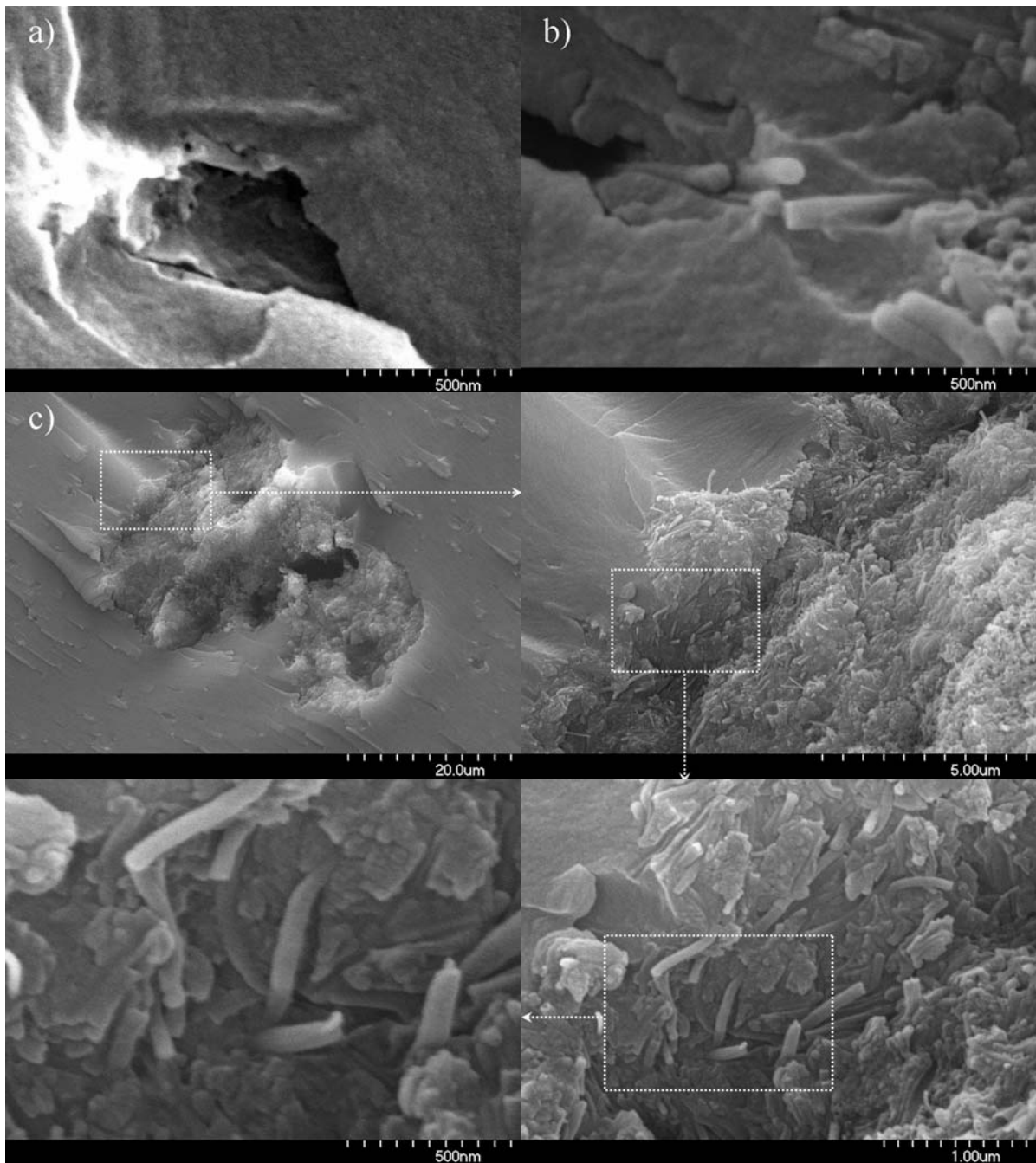


Figura 3-61. Imágenes obtenidas mediante FE-SEM de la superficie de fractura del material compuesto de resina estervinílica reforzada con un 0.1% en peso de NFC sin recubrir (a) y recubierta de VTS quimisorbido (b y c).

En el caso del material compuesto de resina estervinílica reforzado con NFC sin tratar solamente ha sido una observada una única NFC en toda la superficie examinada, debido a que el refuerzo se encuentra tan sólo en un 0.1% en peso. Así, la

única NFC que ha podido ser observada presenta deficiencias en la interfase NFC-matriz (Figura 3-61a) ya que no se ha realizado ningún recubrimiento destinado a mejorar esta. Sin embargo, en el caso del material reforzado con NFC recubierta de VTS quimisorbido se ha encontrado la presencia de un aglomerado (Figura 3-61c), en el cual, no obstante, se observa una buena interacción NFC-matriz.

3.4.4 Conclusiones parciales

Al reforzar la matriz de resina de viniléster con NFC recubierta de silano se consiguen mejorar ligeramente las propiedades mecánicas del material compuesto final. Esta mejora es algo mayor si la NFC se encuentra recubierta de VTS quimisorbido. El hecho de que los mejores resultados se obtengan con dicho recubrimiento, al igual que ocurre con la matriz de poliéster insaturado (apartado 3.3) indica que de las posibles teorías de refuerzo, la tiene mayor importancia en este caso es la del enlace químico.

Por otro lado, el hecho de que el material compuesto reforzado con NFC recubierta de MPS presente unas propiedades mecánicas inferiores se relaciona con la tendencia a unir los nanofilamentos de carbono individuales que ha mostrado este recubrimiento.

3.5 Recubrimiento de NFC con sílice a partir de TEOS mediante el método sol-gel

Como ya se ha comentado en el apartado 1.2.8 de la introducción de esta tesis, los NTCs o NFCs también pueden ser empleados para reforzar matrices no poliméricas, como matrices vítreas o cerámicas. En estos casos, además de los requerimientos habituales acerca de la dispersión del nanorrefuerzo en la matriz o la correcta intercara nanorrefuerzo-matriz, el refuerzo debe ser capaz de soportar las elevadas temperaturas que muy frecuentemente requiere el procesado de este tipo de matrices. Así, se pretende conseguir un recubrimiento que incremente la resistencia frente a la oxidación de la NFC a elevada temperatura. Ya que el objetivo de tal recubrimiento es posibilitar el empleo de la NFC como refuerzo en matrices, por ejemplo vítreas, se realizará con sílice ya que así se puede conseguir además mejorar la intercara NFC-matriz vítrea.

Dicho recubrimiento se lleva a cabo a partir de TEOS mediante el método sol-gel. Para ello, se estudia en primer lugar la hidrólisis de TEOS en condiciones diluidas, ya que se emplea el etanol como disolvente de la reacción de incorporación sobre la NFC. A continuación se estudia la influencia de la temperatura de pirólisis en el proceso de condensación de los policondensados de TEOS hidrolizado para dar sílice. Por último, se estudia la influencia de la relación $H_2O/TEOS$ empleada ya que este parámetro tiene gran importancia en las estructuras que se forman tras la hidrólisis y condensación del TEOS. En este punto se estudia, de forma conjunta, la influencia de la temperatura de secado.

3.5.1 Estudio de la hidrólisis de TEOS mediante espectroscopía FTIR

El estudio de la hidrólisis de TEOS se realiza mediante espectroscopia FTIR en el intervalo espectral comprendido entre 920 y 980 cm^{-1} , ya que en esta región del espectro se encuentran las bandas de absorción de los enlaces Si-OH y Si-(OH)₂ del TEOS hidrolizado y la tensión C-H de los grupos CH₃ del TEOS sin hidrolizar, mientras que no hay ninguna banda de absorción asignada al etanol [193], tal y como puede verse tanto en la Tabla 3-17 como en la Figura 3-62, en la cual se destaca mediante un recuadro la zona de interés.

Tabla 3-17. Asignación de las bandas de absorción en los espectros FTIR de etanol, TEOS y TEOS hidrolizado en el intervalo espectral $920-980\text{ cm}^{-1}$ [193].

Número de onda (cm^{-1})	EtOH	TEOS	TEOS hidrolizado
960-968	-	C-H rocking (CH_3)	
950-960	-	-	Tensión Si-OH
925-935	-	-	Tensión Si-(OH) ₂

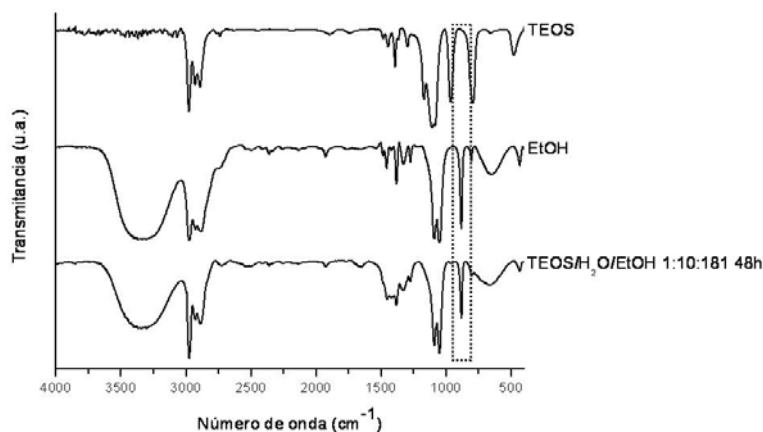


Figura 3-62. Espectros FTIR de TEOS, etanol y de la mezcla TEOS/ H_2O / EtOH 1:10:181 con un tiempo de hidrólisis de 48 h.

Así, el estudio de la hidrólisis de TEOS se realiza mediante la deconvolución gaussiana de los espectros en el citado intervalo espectral (Figura 3-63).

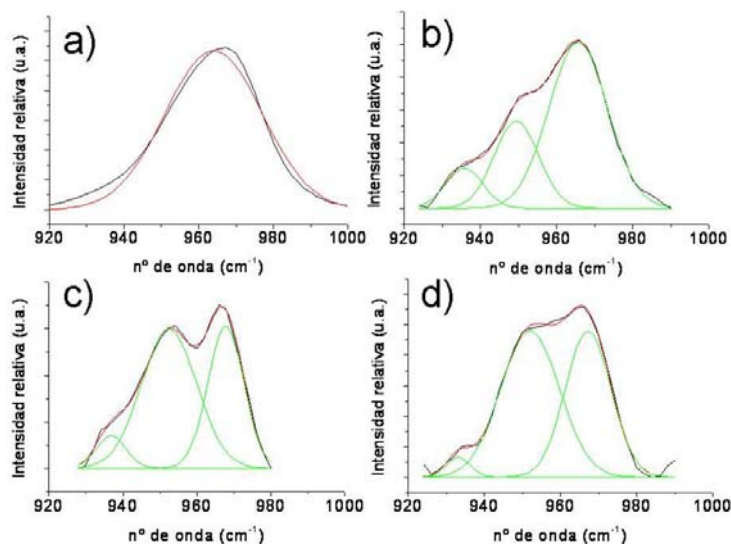


Figura 3-63. Deconvoluciones gaussianas realizadas para los espectros FTIR de TEOS (a) y diferentes mezclas de TEOS/ H_2O / EtOH con relación H_2O /TEOS de 10 y tiempo de hidrólisis de 1h (b), 5h (c) o 48h (d).

Como se puede observar en esta figura, a medida que se incrementa el tiempo de reacción, la banda asignada a la tensión C-H del CH_3 del TEOS sin hidrolizar decrece,

mientras que aparecen dos nuevas bandas centradas a 952 y 925-935 cm^{-1} , las cuales se asignan a los enlaces Si-OH y Si-(OH)₂ respectivamente, indicando el avance de la reacción de hidrólisis de TEOS. De este modo, se puede representar la suma del área normalizada asignada a las tensiones de los enlaces Si-OH y Si-(OH)₂ frente al tiempo para las diferentes relaciones H₂O/TEOS empleadas para estudiar la evolución de la hidrólisis de TEOS (Figura 3-64).

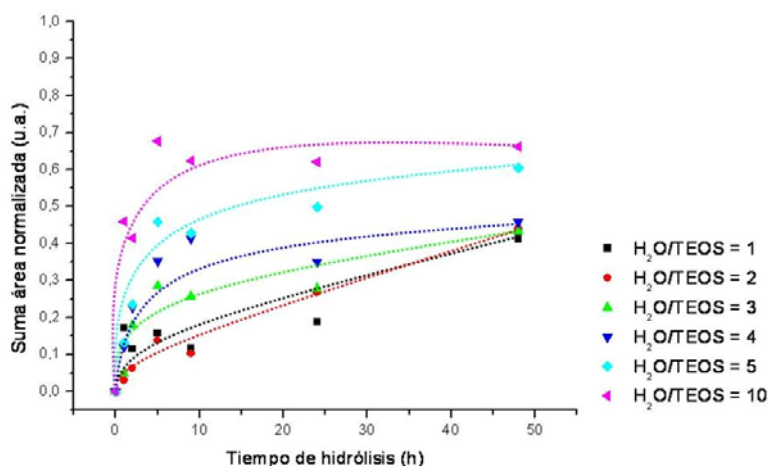


Figura 3-64. Suma del área normalizada de las bandas de absorción situadas en los intervalos comprendidos entre 950-960 y 925-935 cm^{-1} asignadas a la presencia de grupos silanol frente al tiempo de hidrólisis para cada una de las relaciones H₂O/TEOS empleadas.

En la Figura 3-64 se observa que el avance de la hidrólisis de TEOS es lento y continuo si la relación H₂O/TEOS es baja, mientras que si esta relación es elevada se observa un rápido aumento del área normalizada asignada a los grupos silanol seguido de una estabilización para tiempos mayores. Esto se debe a la reacción de condensación de los grupos silanol formados para dar grupos siloxano. Así, una vez que se encuentran en solución suficientes grupos silanol, estos son consumidos en la reacción de condensación, pero a su vez nuevos grupos silanol son producidos por hidrólisis de TEOS, de manera que la cantidad de grupos silanol presente en la mezcla se estabiliza.

En los apartados siguientes se estudian otros parámetros de importancia en el recubrimiento de sílice mediante el método sol-gel, como la temperatura de pirólisis o la relación H₂O/TEOS empleada en la hidrólisis.

3.5.2 Efecto de la temperatura de pirólisis

Para realizar el estudio de la influencia de la temperatura de pirólisis se hidroliza el TEOS con relación $H_2O/TEOS$ de 10 y se emplean tiempos de hidrólisis de 48h, ya que en estas condiciones se favorecen las reacciones de hidrólisis y condensación.

3.5.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

A partir de los ATGs de las diferentes muestras (Figura 3-65) se pueden obtener los valores de IDT, $T_{m\acute{a}x}$, y EDT, los cuales se recogen en la Tabla 3-18. Las muestras se nombran indicando la cantidad de sílice incorporada en tanto por ciento, la relación $H_2O/TEOS$ entre paréntesis, seguido de las temperaturas de secado y pirólisis en °C. Así, la muestra 10Si(10)-60-800 se corresponde con NFC sobre la que se ha incorporado TEOS hidrolizado con relación $H_2O/TEOS$ de 10, el cual se añade en cantidad suficiente para que se alcance un 10% en peso de sílice en la muestra final, la cual se seca a 60 °C y se piroliza a 800 °C.

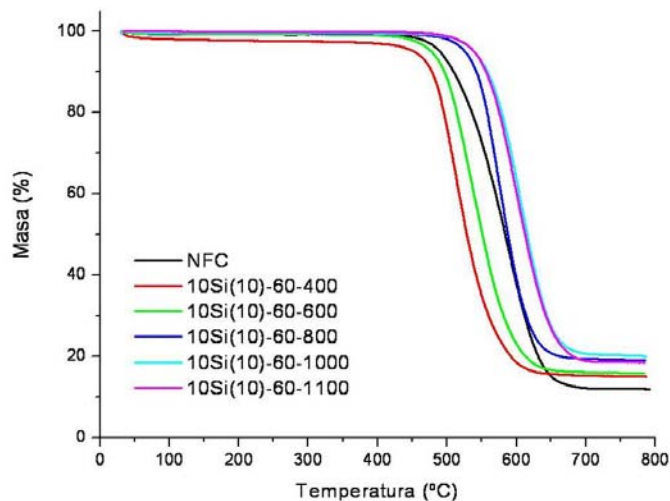


Figura 3-65. ATGs de NFC sin recubrir y recubierta con un 10 % de sílice en peso mediante el método sol-gel a partir de una mezcla con relación $H_2O/TEOS$ de 10 y secado hasta peso constante a 60 °C. La sílice ha sido consolidada por pirólisis a 400, 600, 800, 1000 o 1100 °C.

Un hecho llamativo que se observa en los ATGs de la Figura 3-65 es que no todas las muestras presentan el mismo residuo, a pesar de tener la misma cantidad de sílice incorporada. Se observa que las muestras que han sido pirolizadas a 400 o 600 °C presentan un residuo muy similar entre sí e inferior al que presentan las muestras que han sido pirolizadas a una temperatura superior. Esto se debe a que durante la

pirólisis se pierden grupos oxigenados de la superficie de la NFC y otras formaciones de carbono ricas en defectos. Así, al incrementarse la temperatura de pirólisis estas pérdidas son superiores, de modo que una misma cantidad de sílice incorporada inicialmente supone una mayor cantidad porcentual en las muestras pirolizadas a mayor temperatura. El hecho de que las muestras se puedan agrupar, atendiendo a este criterio, entre las pirolizadas a una temperatura de 400 o 600 °C y las pirolizadas a una temperatura superior se debe a que los diferentes grupos se pierden en un determinado intervalo de temperaturas [224]. Así, se puede explicar también que los valores de IDT, $T_{\text{máx}}$ y EDT se incrementen con la temperatura de pirólisis. Este efecto ya fue observado por Manocha y col. [129] recubriendo materiales compuestos de Carbono-Carbono con sílice y oxycarburo de silicio. Esto se debe, por una parte, a la consolidación de la capa de sílice formada, y por otro, a que a mayor temperatura de pirólisis se pierden más grupos oxigenados y formaciones de carbono ricas en defectos, precisamente los lugares donde comienza la degradación térmica de este tipo de materiales.

Tabla 3-18. Valores de IDT, $T_{\text{máx}}$ y EDT de NFC sin recubrir y recubierta con un 10 % de sílice en peso, secado a 60 °C y pirolizado a diferente temperatura, empleando en todos los casos relación $H_2O/TEOS$ de 10. Estos valores se obtienen a partir de la primera derivada de los diferentes ATGs.

Muestra	T^{a} pirólisis (°C)	IDT (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	EDT (°C)
NFC	-	463	588	664
10Si(10)-60-400	400	462	513	596
10Si(10)-60-600	600	477	536	626
10Si(10)-60-800	800	529	574	641
10Si(10)-60-1000	1000	536	607	674
10Si(10)-60-1100	1100	531	601	678

Otro efecto que se observa tanto en los ATGs de la Figura 3-65 como en los valores de la Tabla 3-18 es que las muestras pirolizadas a 400 o 600 °C se degradan a una temperatura inferior a la que lo hace la NFC original. Esto se debe a que los grupos silanol, a cierta temperatura, son muy reactivos y pueden degradar parcialmente la estructura de la NFC, como ya fue sugerido por Mazo y col. [99]. Así, si la temperatura de pirólisis es elevada este efecto puede ser contrarrestado por la consolidación de la capa de sílice formada. Además, los defectos generados pueden ser eliminados en la pirólisis si la temperatura de tratamiento es suficientemente elevada. Sin embargo, a una temperatura de pirólisis de 400 o 600 °C este efecto no

resulta compensado, por lo que la NFC tratada se degrada a una temperatura inferior a la que lo hace la NFC original.

3.5.2.2 Espectroscopía FTIR-ATR

En los espectros diferencia FTIR-ATR de estas muestras (Figura 3-66) se observan las bandas asignadas a los grupos silanol centradas a $920\text{-}980\text{ cm}^{-1}$. Entre 1000 y 1270 cm^{-1} se observan diferentes modos LO y TO de los enlaces Si-O-Si, entre los que cabe destacar el modo LO_3 , el cual se observa entre 1247 y 1274 cm^{-1} .

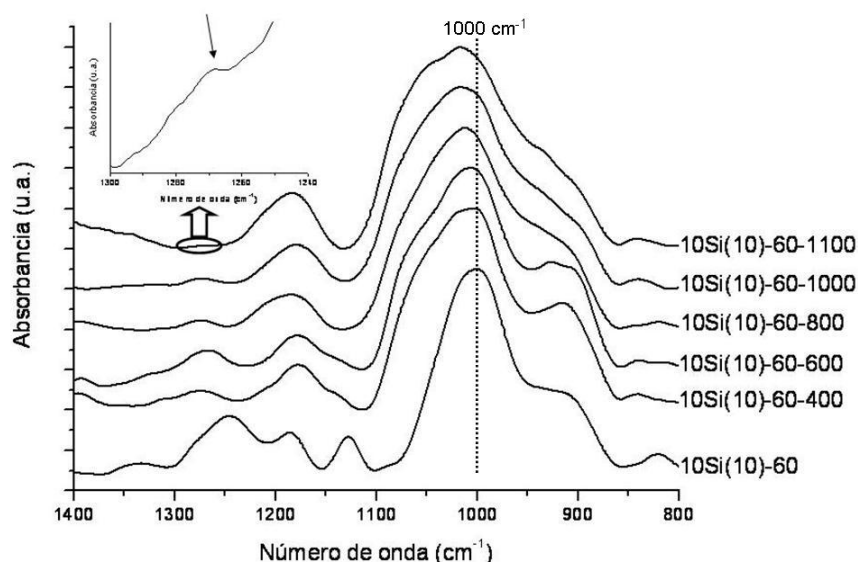


Figura 3-66. Espectros diferencia obtenidos por FTIR-ATR de las muestras de NFC con sílice incorporada en un 10% en peso, la cual se ha obtenido mediante hidrólisis de TEOS con relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 10, siendo secadas todas las muestras a 60°C y pirolizadas a diferente temperatura. Se incluye el espectro de la muestra sin pirolizar con fines comparativos.

En estos espectros se observa que las bandas asignadas a los grupos silanol, centradas en el intervalo $920\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ pierden intensidad a medida que se incrementa la temperatura de pirólisis debido a la consolidación de los grupos silanol para dar grupos siloxano [225]. Al mismo tiempo, las bandas asignadas a los modos TO_3 , LO_4 y TO_4 se desplazan todas a mayor número de onda. Este efecto que se observa al aumentarse la temperatura de pirólisis se debe a la consolidación que experimenta la sílice y se encuentra ampliamente documentado en la bibliografía [226]. En este mismo sentido, la banda centrada a 1080 cm^{-1} , asignada al modo TO_3 [190], se puede considerar un indicador de la tridimensionalidad de la sílice [227-229]. Así, el hecho

de que esta banda se desplace a mayor frecuencia con la temperatura de pirólisis es indicativo de que en las citadas condiciones se obtiene una red tridimensional de sílice más fuerte o con mayor crecimiento tridimensional. Del mismo modo, la banda centrada a 1180 cm^{-1} , asignada al modo TO_4 de los enlaces Si-O-Si [190], aumenta en intensidad relativa, se ensancha y desplace a mayor frecuencia al aumentarse la temperatura de pirólisis, como ya observaron otros autores [230]. Este efecto se debe a la desaparición de bandas asociadas a estructuras lineales o cíclicas para dar paso a una única banda en este intervalo, asignada a los enlaces Si-O-Si en estructuras tridimensionales, centrada a 1180 cm^{-1} (TO_4). Así, en el espectro de la muestra sin pirolizar se observan centradas a 1130 y 1185 cm^{-1} las bandas asignadas a los enlaces Si-O-Si formando estructuras lineales o cíclicas respectivamente, atendiendo a la asignación realizada por Rubio y col. [231] en TEOS hidrolizado y policondensado pero no pirolizado. La desaparición de este tipo de estructuras por consolidación de la sílice formada a partir de TEOS ya fue observada con anterioridad por Parrill [233].

Por otro lado, la evolución en la posición e intensidad relativa que se observa en la banda asignada al modo LO_3 al aumentarse la temperatura de pirólisis merece un análisis en profundidad (Figura 3-67).

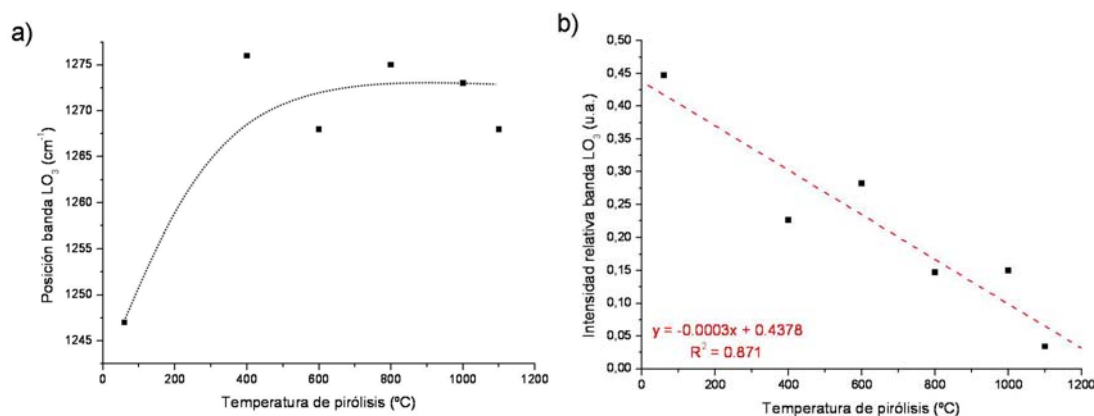


Figura 3-67. Posición (a) e intensidad relativa (b) de la banda LO_3 asignada a la formación de una capa de sílice sobre la superficie de la NCF frente a la temperatura de pirólisis. La muestra no pirolizada se representa a una temperatura de pirólisis de 60°C , temperatura a la cual esta muestra ha sido secada. Las líneas punteadas son sólo orientativas y se incluyen para mostrar con claridad la tendencia observada.

En esta figura se observa que la posición de la banda LO_3 se desplace a mayor número de onda al ser pirolizada la muestra, manteniéndose aproximadamente su posición aunque se modifique la temperatura de pirólisis. Por otro lado, se observa que la intensidad relativa de dicha banda disminuye con la temperatura de pirólisis.

Teniendo en cuenta que la posición de la banda LO_3 se relaciona con el grosor medio de la capa de sílice formada y que su intensidad relativa se relaciona con la cantidad de superficie recubierta, se deduce que la pirólisis promueve la condensación de los grupos silanol formando estructuras de mayor grosor pero con menor contacto con la superficie de la NFC.

Estos resultados indican que no se ha conseguido formar un recubrimiento de sílice adecuado sobre la superficie de la NFC o bien que este es muy limitado.

3.5.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K

En las isotermas de las muestras 10-Si(10)-60-P no se observan cambios significativos respecto a la isoterma de la NFC original (Figura 3-68). Esto indica que el recubrimiento con sílice ha sido limitado, ya que el recubrimiento debe disminuir la superficie de la NFC, como ya se observó en el apartado 3.1.

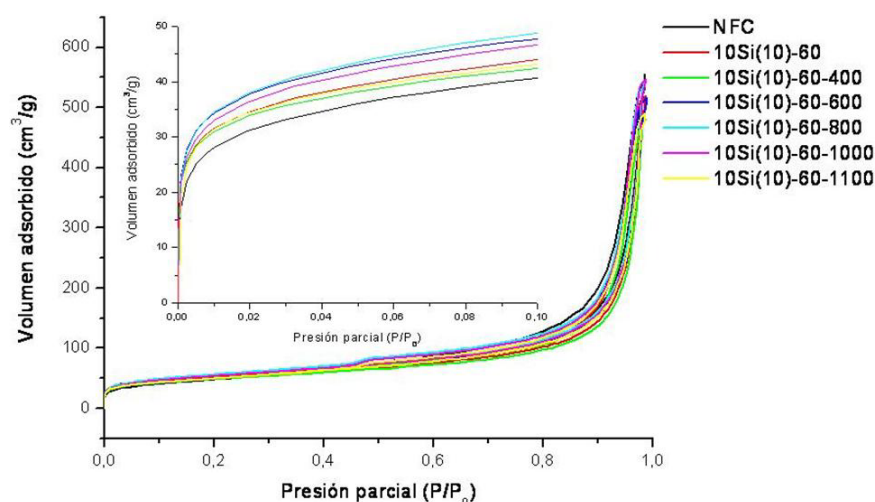


Figura 3-68. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de las muestras de NFC y recubiertas de sílice en un 10% en peso a partir de TEOS hidrolizado con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 10, secadas a 60 °C y pirolizadas a diferentes temperaturas.

Al analizar estos resultados en profundidad se debe tener en cuenta que la superficie de la sílice obtenida a partir de TEOS mediante el método sol-gel depende enormemente de la temperatura de pirólisis a la que se consolide dicha sílice. Así, si se prepara sílice a partir de TEOS en las mismas condiciones y se piroliza una parte a 400 °C y otra a 1100 °C, durante 2h, las diferencias superficiales que muestran son muy importantes. Las isotermas obtenidas y los valores determinados a partir de ellas se muestran en la Figura 3-69.

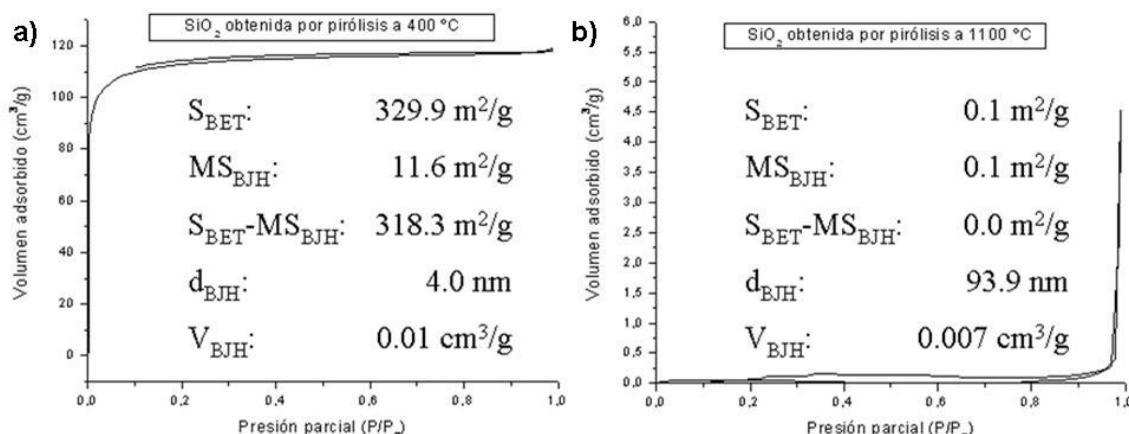


Figura 3-69. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K de sílice obtenida a partir de TEOS (relación $H_2O/TEOS$ de 10 y tiempo de hidrólisis de 48h), secado a 60 °C y pirolizado a 400 °C (a) o a 1100 °C (b).

En esta figura se observa que la superficie de la sílice depende enormemente de la temperatura de pirólisis. Así, la sílice pirolizada a 400 °C presenta una isoterma de tipo I, lo que indica que es un material microporoso. Sin embargo, si se piroliza a 1100 °C la isoterma es tipo III, correspondiente con un material no poroso o macroporoso. Se observa también que el valor S_{BET} de la muestra pirolizada a 400 °C es de 329.9 m²/g mientras que presenta un valor MS_{BJH} de tan sólo 11.6 m²/g, lo que indica que la gran mayoría de sus poros se encuentran en el intervalo de los microporos. Sin embargo, la muestra pirolizada a 1100 °C presenta idéntico valor de S_{BET} y MS_{BJH} , siendo este valor de tan sólo 0.1 m²/g, lo que indica que se trata de un material con ausencia total de microporos.

En la Tabla 3-13 se recogen los valores obtenidos de la NFC recubierta de sílice y pirolizada a diferentes temperaturas.

Tabla 3-19. Valores de área BET (S_{BET}), superficie específica de mesoporos (MS_{BJH}), diámetro de poro medio (d_{BJH}), volumen de mesoporos (V_{BJH}) y volumen total adsorbido (V_{Total}) de la NFC original y tratada con TEOS hidrolizado con relación $H_2O/TEOS$ de 10, secado a 60 °C y pirolizado a diferentes temperaturas.

Muestra	S_{BET} (m²/g)	Rama de adsorción				V_{Total} (cm³/g)
		MS_{BJH} (m²/g)	$S_{BET} - MS_{BJH}$ (m²/g)	d_{BJH} (nm)	V_{BJH} (cm³/g)	
NFC	169.5	147.9	21.6	22.1	0.84	0.86
10Si(10)-60	174.2	128.4	45.8	23.6	0.76	0.80
10Si(10)-60-400	165.1	119.6	45.5	23.3	0.70	0.74
10Si(10)-60-600	187.5	131.3	56.2	22.6	0.74	0.80
10Si(10)-60-800	193.1	140.6	52.5	22.3	0.78	0.84
10Si(10)-60-1000	185.4	138.9	46.5	22.8	0.79	0.85
10Si(10)-60-1100	172.3	134.7	37.6	21.1	0.71	0.76

A partir de los valores de la Tabla 3-19 se observa que S_{BET} aumenta con la temperatura hasta los 800 °C, temperatura a partir de la cual S_{BET} disminuye, aunque sin alcanzar el valor de la NFC original. Este primer aumento en el valor de S_{BET} se puede atribuir a la desorción de agua por condensación de grupos siloxano así como a la eliminación de posibles restos de disolvente, con la consiguiente formación de microporos. A mayor temperatura de pirólisis tiene lugar el proceso de sinterización, el cual se da a partir de 900 °C [233]. La evolución de $S_{\text{BET}} - \text{MS}_{\text{BJH}}$ con la temperatura de pirólisis corrobora este proceso. Así, se observa que la cantidad de microporos aumenta hasta los 600 °C, temperatura a partir de la cual se obtienen valores menores, pero sin alcanzarse el valor de la NFC original.

El volumen total adsorbido (V_{Total}) disminuye al incorporarse el TEOS hidrolizado y polimerizado. Al pirolizar la muestra a 400 °C esta disminución se acentúa respecto a la NFC original. Si la temperatura de pirólisis se incrementa, el V_{Total} aumenta ligeramente debido a los microporos que se generan, y si esta temperatura continúa aumentando el aumento de V_{Total} se ralentiza hasta que se alcanzan los 1000 °C. En este punto, la pirólisis a mayor temperatura produce una drástica disminución del V_{Total} , debido a la sinterización de la sílice.

A partir de estos resultados en los que, en resumen, se observa que S_{BET} no disminuye y que MS_{BJH} aumenta, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos cuando se recubrían las NFC con MPS o VTS, en dónde sí que existía un descenso apreciable de S_{BET} y MS_{BJH} , se puede concluir que cuando se recubren las NFC con SiO_2 a partir del método sol-gel y se utiliza una alta relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$, dicha sílice no queda recubriendo la superficie de la NFC sino que más bien queda formando aglomerados que dejan la mayor parte de la superficie de la NFC sin recubrir.

3.5.2.4 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

En las imágenes obtenidas mediante FE-SEM de la NFC original y recubierta de sílice (10Si(10)-60-1100) se observa que ésta presenta una superficie más rugosa que la NFC original (Figura 3-70). En la superficie de la NFC recubierta se encuentran pequeños aglomerados (Figura 3-70b y c), los cuales no se observan en la NFC original (Figura 3-70a). Estos pequeños aglomerados deben tratarse por lo tanto de agrupaciones de sílice.

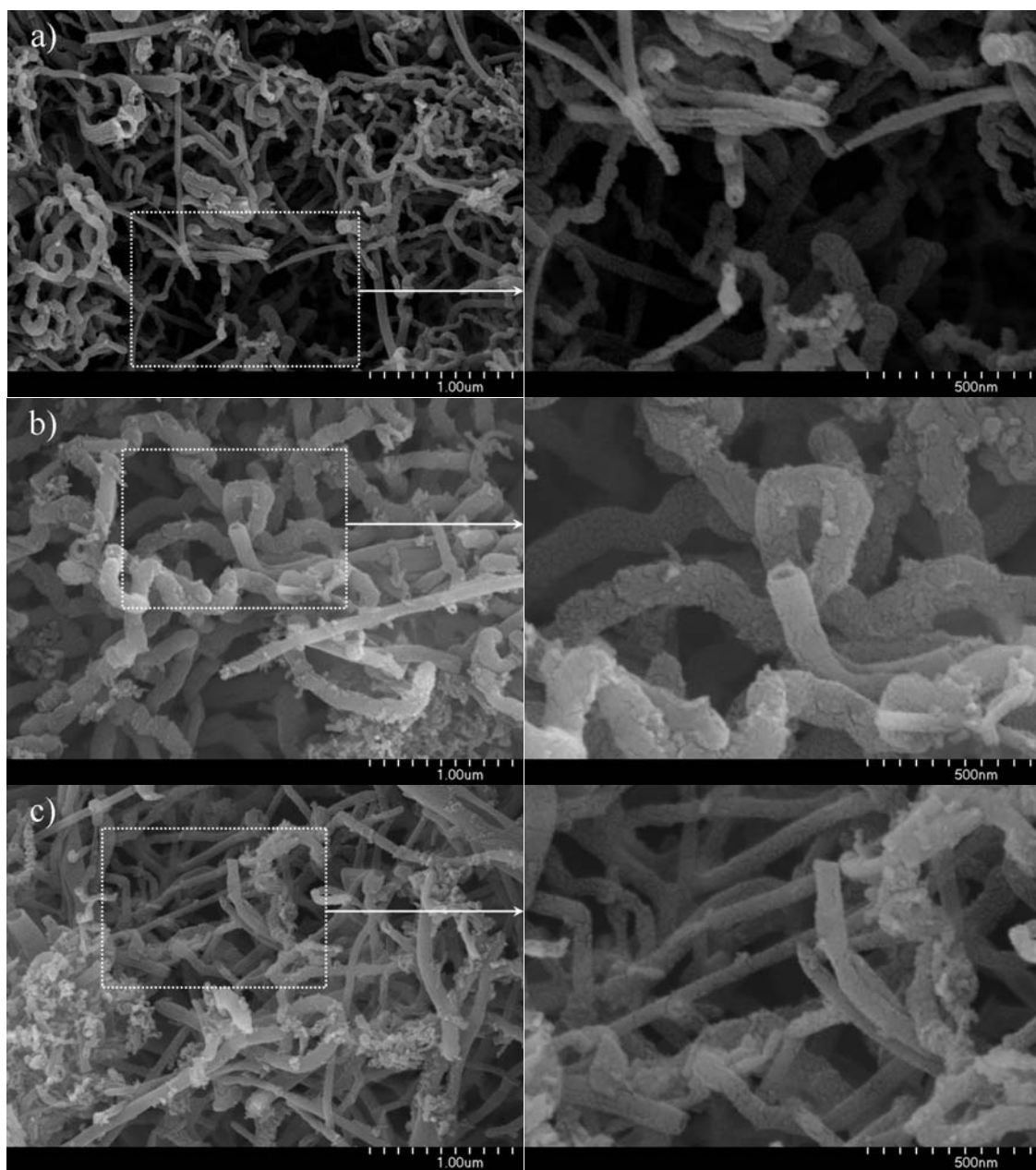


Figura 3-70. Imágenes obtenidas por FE-SEM de NFC original (a) y recubierta de sílice a partir de TEOS hidrolizado y pirolizado a 1100 °C -10Si(10)-60-1100- (b y c).

3.5.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En las imágenes obtenidas mediante TEM de la NFC original y recubierta de sílice (10Si(10)-60-1100) se observan importantes diferencias (Figura 3-71). La superficie de la NFC original muestra una superficie lisa, libre de recubrimiento (Figura 3-71a) mientras que la NFC recubierta de sílice muestra una superficie con

aglomerados de sílice, en algunos casos (Figura 3-71b) o con un recubrimiento de sílice adecuadamente formado en otros (Figura 3-71c).

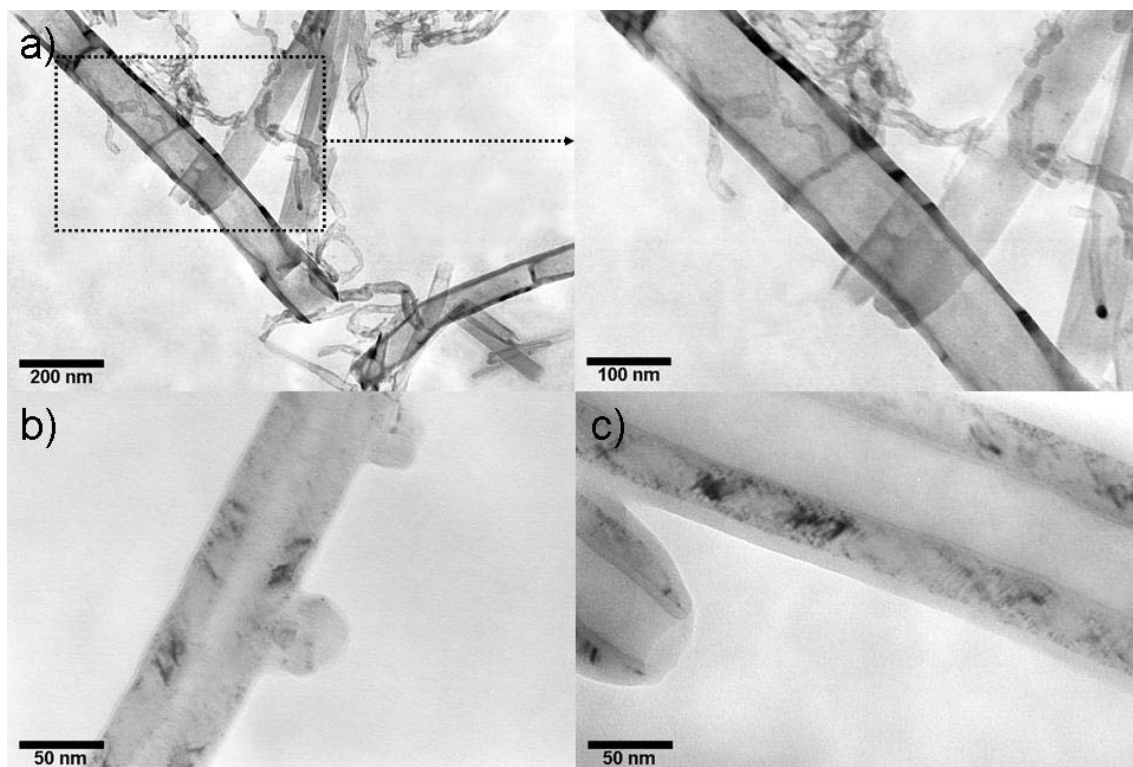


Figura 3-71. Imágenes obtenidas por TEM de (a) NFC original y (b-c) recubierta de sílice a partir de TEOS hidrolizado y pirolizado a 1100 °C -10Si(10)-60-1100.

Estos resultados muestran la tendencia de la sílice a formar aglomerados en contacto con la superficie de la NFC, aunque también se han observado zonas de la NFC con un recubrimiento de sílice adecuadamente formado.

A continuación se estudia el efecto de la relación $H_2O/TEOS$ empleada en la hidrólisis, ya que, como es bien sabido, es un parámetro de enorme importancia.

3.5.3 Efecto de la relación $H_2O/TEOS$ y la temperatura de secado

En este apartado se va a estudiar la influencia de la cantidad de agua durante la hidrólisis del TEOS así como la temperatura de secado. En el anterior apartado se ha visto que los grupos silanol de la sílice tienden a reaccionar entre sí en detrimento de la reacción con los grupos oxigenados de la superficie de la NFC. En dicho estudio se trabajó con exceso de agua, para asegurar la completa hidrólisis del TEOS. Esto resultó ser contraproducente ya que, como se ha comentado, se ha observado la

tendencia de los grupos silanol a condensar entre si en vez de reaccionar con los grupos oxigenados de la superficie de la NFC. Así, ahora en este apartado se estudiará la influencia de la concentración de agua para hidrolizar el TEOS. La hidrólisis de TEOS con baja cantidad de agua produce policondensados de cadena corta y mayoritariamente lineales, ya que se trabaja en condiciones ácidas.

Respecto a la temperatura de secado se utilizará una moderada, 60 °C, y otra más elevada, 180 °C. El secado a 60 °C es suficiente para eliminar el etanol pero no debe producir cambios estructurales en el TEOS hidrolizado, ya que la condensación comienza a una temperatura de unos 170 °C [233]. Sin embargo a 180 °C, la otra temperatura de secado, la reacción de condensación entre los grupos silanol es posible. Además, esta segunda temperatura es suficiente para producir la evaporación de moléculas de TEOS que no hayan sido hidrolizadas [234]. La cantidad de TEOS empleada en este estudio se ha incrementado respecto al apartado anterior, con el objetivo de poder apreciar mejor la influencia de los parámetros a estudiar, siendo en este caso la cantidad de TEOS necesaria para obtener un 20% de sílice en peso respecto a la NFC. El tiempo de hidrólisis se mantiene en 48h, para permitir que la hidrólisis tenga lugar incluso en condiciones de baja relación $H_2O/TEOS$.

3.5.3.1 *Análisis termogravimétrico (ATG)*

A partir de los ATGs de estas muestras se observa que la protección frente a la oxidación que se consigue gracias al recubrimiento con sílice es muy similar en todos los casos (Figura 3-72).

Otro aspecto que se observa en esta figura es que los diferentes ATGs muestran diferente residuo, a pesar de que en todos los casos se ha añadido la misma cantidad de TEOS. Estas diferencias indican que la cantidad de sílice incorporada no es la misma en todos los casos. En la Figura 3-73 se muestra la cantidad de residuo en función de la relación $H_2O/TEOS$ empleada.

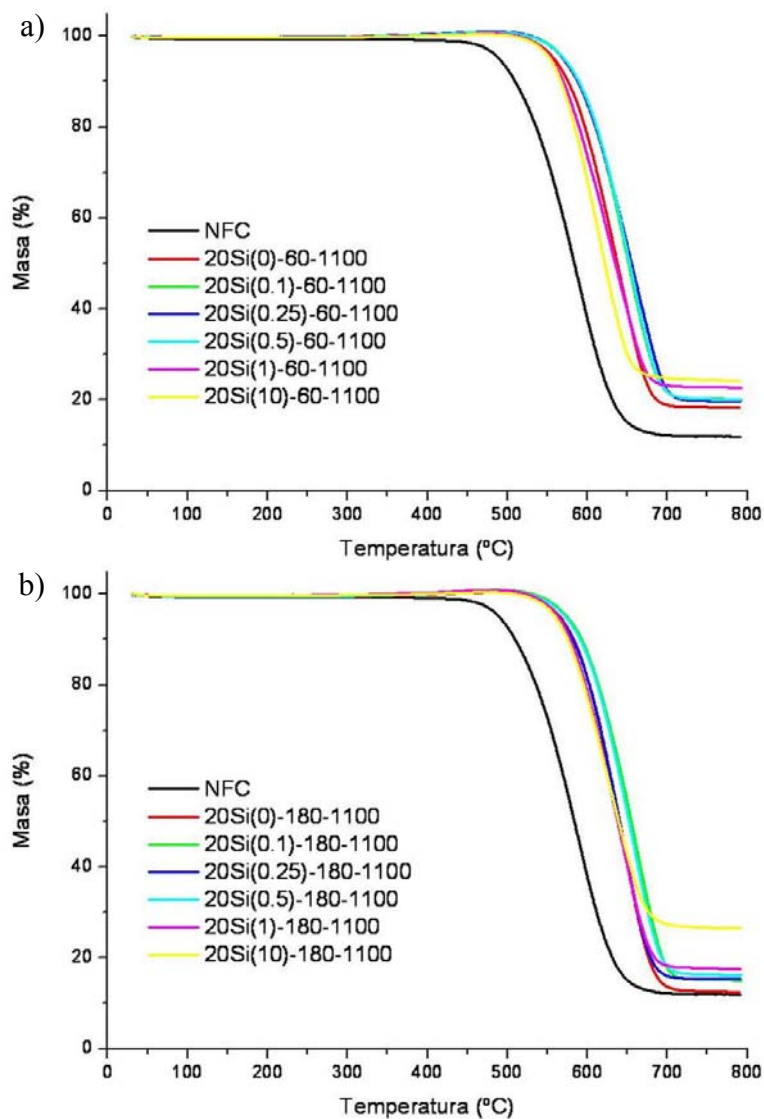


Figura 3-72. ATG de NFC con un 20% en peso de sílice incorporada y pirolizadas a 1100 °C, habiéndose obtenido dicha sílice a partir del método sol-gel a partir de TEOS empleando diferentes relaciones $H_2O/TEOS$. Estas muestras han sido secadas a 60 °C (a) o a 180 °C (b) hasta que no se detecta pérdida de peso.

Como puede observarse en la Figura 3-73, la cantidad de sílice incorporada depende tanto de la relación $H_2O/TEOS$ como de la temperatura de secado.

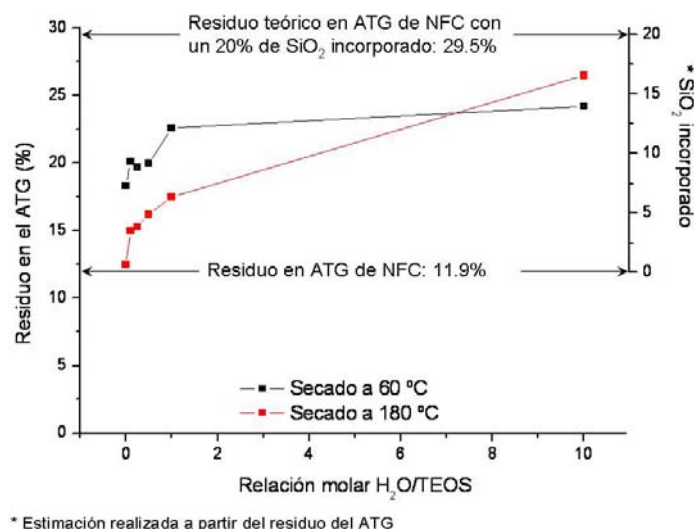


Figura 3-73. Residuo que se observa en cada uno de los ATGs de las muestras de NFC tratadas para obtener una incorporación de sílice del 20% en peso respecto a la NFC representado frente a la cantidad de agua empleada durante la hidrólisis expresada como moles de agua respecto a moles de TEOS.

Para poder explicar estos resultados se debe tener en cuenta las diferentes estructuras que se forman al hidrolizar TEOS en función de la cantidad de agua empleada en la hidrólisis. A medida que se disminuye la cantidad de agua para la hidrólisis del TEOS disminuye el número de grupos etóxido que se transforman en grupos silanol. De la misma forma, al reducirse la cantidad de grupos silanol presentes, la condensación se ve limitada y las estructuras que se forman tienden a ser de bajo peso molecular y lineales, ya que la hidrólisis limitada impide la formación de estructuras ramificadas y, además, se trabaja en condiciones ácidas. Así, a medida que se disminuye la cantidad de agua, la NFC se encuentra con un mayor número de agrupaciones de TEOS hidrolizado y policondensado de menor tamaño, por lo que resulta más favorable su pérdida por evaporación. En ese mismo sentido, la pérdida de estas agrupaciones de poco peso molecular se favorece, evidentemente, a mayor temperatura, de ahí que la sílice incorporada sea menor cuando la muestra se seca a 180 °C. Sin embargo, si la relación de H₂O/TEOS es de 10 nos encontramos con que la incorporación de sílice es superior si la muestra se seca a 180 °C. Esto se explica teniendo en cuenta que a esta temperatura la condensación de los grupos silanol es posible [233], siempre y cuando la cantidad de grupos silanol sea suficiente. Esto explica que este efecto sólo se manifieste si se emplea una relación H₂O/TEOS elevada (H₂O/TEOS = 10).

Respecto a la temperatura a la que se degrada la NFC recubierta de sílice, en la Tabla 3-20 se muestran los valores de IDT, $T_{\text{máx}}$ y EDT junto con la cantidad de sílice incorporada en cada caso, la cual se calcula a partir del residuo observado en el ATG correspondiente.

Tabla 3-20. Cantidad de sílice incorporada y valores IDT, $T_{\text{máx}}$ y EDT de las diferentes muestras.

Muestra	SiO ₂ (%)	IDT (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	EDT (°C)
NFC	-	463	588	664
20Si(0)-60-1100	7.3	541	642	693
20Si(0.1)-60-1100	9.3	554	654	706
20Si(0.25)-60-1100	8.9	551	660	711
20Si(0.5)-60-1100	9.2	557	654	705
20Si(1)-60-1100	12.1	531	630	686
20Si(10)-60-1100	14.0	537	615	664
20Si(0)-180-1100	0.7	554	643	697
20Si(0.1)-180-1100	3.5	559	662	708
20Si(0.25)-180-1100	3.6	552	645	696
20Si(0.5)-180-1100	4.9	559	659	706
20Si(1)-180-1100	6.4	544	640	693
20Si(10)-180-1100	16.6	540	628	691

Para una mejor visualización de estos valores, se representan los valores de IDT, $T_{\text{máx}}$ y EDT respecto a la relación H₂O/TEOS empleada para cada una de las temperaturas de secado (Figura 3-74).

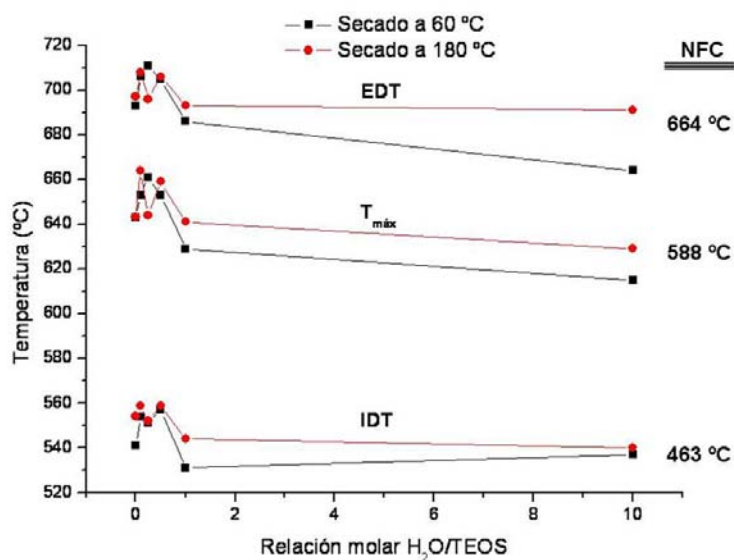


Figura 3-74. Valores de IDT, $T_{\text{máx}}$ y EDT de las muestras de NFC con un 20% de sílice incorporada, obtenida con diferentes relaciones molares H₂O/TEOS, habiendo sido secadas a 60 o 180 °C y todas ellas pirolizadas a 1100 °C. Se incluyen los valores de la NFC original con fines comparativos.

En esta figura se observa que los valores de IDT, $T_{\text{máx}}$ y EDT son, en general, superiores en las muestras secadas a 180 °C frente a las secadas a 60 °C. Se observa además que los mejores resultados se obtienen al emplear una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ comprendida entre 0.1 y 0.5. De este modo se consigue incrementar el valor de IDT en casi 100 °C, la $T_{\text{máx}}$ en unos 75 °C y la EDT en 50 °C. Se observa así que la protección alcanzada disminuye paulatinamente a medida que la estructura de la NFC se degrada. Está ampliamente documentado que la degradación comienza en las zonas ricas en defectos [133], por lo que en los casos en los que se ha alcanzado mayor grado de protección térmica cabe esperar la reacción de los grupos silanol con los grupos oxigenados de la superficie de la NFC. Esta situación se encuentra favorecida con relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ bajas y elevada temperatura de secado. Una baja relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ implica que el recubrimiento se realiza con pequeñas unidades de TEOS parcialmente hidrolizado, por lo que la policondensación entre estos fragmentos, reacción competitiva, se dificulta. De esta manera la reacción de los grupos silanol con los grupos oxigenados de la superficie de la NFC se encuentra favorecida. Por otro lado, una mayor temperatura de secado favorece la eliminación del agua que se forma en la reacción de condensación, ya sea ésta entre grupos silanol o entre grupos silanol y grupos oxigenados de la superficie de la NFC.

3.5.3.2 Espectroscopía FTIR-ATR

En la Figura 3-75 y Figura 3-76 en la se muestran los espectros FTIR-ATR de las NFC recubiertas de sílice y pirolizadas a 1100 °C para diferentes relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$. Estos se han normalizado ajustando la intensidad de la banda TO_3 , la más intensa en todos los casos, tanto para las muestras secadas a 60 o a 180 °C pirolizadas o sin pirolizar. De esta forma se trata de que se puedan observar bien las diferentes bandas a pesar de que la incorporación de sílice varía mucho de unos casos a otros como ya se ha visto (Figura 3-73).

Entre 900-980 cm^{-1} aparece un hombro ancho atribuido a los enlaces Si-OH y, seguido de él, a mayor frecuencia (1000 cm^{-1}), se sitúa la banda intensa asignada al modo TO_3 de los enlaces Si-O-Si. Se observa también que las bandas asignadas a dichos grupos silanol son más intensas en los espectros de las muestras sin pirolizar, lo que es debido a que no han condesado todavía los Si-OH para formar Si-O-Si [226,

233]. Se observa además que, entre los espectros de las muestras pirolizadas, estas bandas de los grupos Si-OH son más intensas cuando el TEOS se ha hidrolizado con una pequeña relación $H_2O/TEOS$, ya que aunque en estos casos se generan menos silanoles por hidrólisis, también se eliminan en menor medida por condensación de los mismos. Este hecho se pone de manifiesto con mayor intensidad en las muestras pirolizadas que han sido secadas a 180 °C (Figura 3-76b), ya que en este caso la incorporación de sílice es menor y por lo tanto la condensación entre los múltiples fragmentos de TEOS parcialmente hidrolizado y policondensado se encuentra menos favorecida.

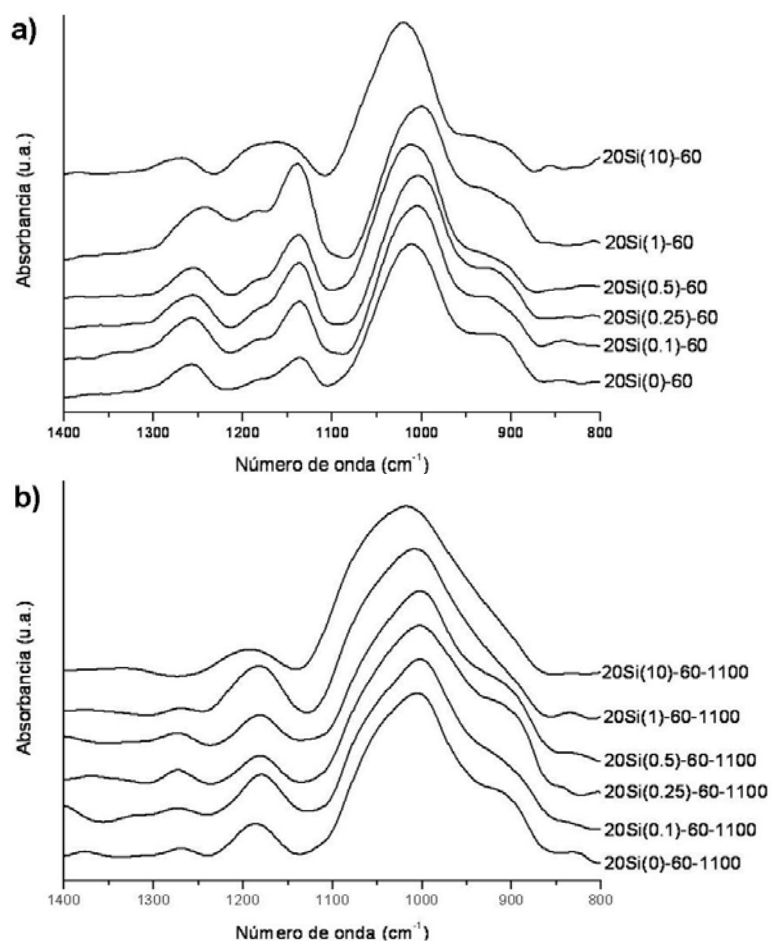


Figura 3-75. Espectros FTIR-ATR de NFC tratadas con diferentes relaciones $H_2O/TEOS$ y secadas a 60 °C sin pirolizar (a) y pirolizadas a 1100 °C (b).

De forma análoga a lo comentado en relación a los espectros del apartado anterior (apartado 3.5.2.2), en los espectros de las muestras no pirolizadas y secadas tanto a 60 como a 180 °C (Figura 3-75a y Figura 3-76a), se observan las bandas

asignadas a los enlaces Si-O-Si formando estructuras lineales o cíclicas centradas a 1140 y 1187 cm^{-1} , respectivamente [231]. Así mismo, se observa en los espectros de las muestras pirolizadas (Figura 3-75b y Figura 3-76b) la presencia de una única banda centrada a 1180 cm^{-1} asignada con el modo TO_4 de los enlaces Si-O-Si formando estructuras tridimensionales.

Se observa además que la intensidad relativa de las bandas de las estructuras lineales o cíclicas se modifica tanto con la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ como con la temperatura de secado (Figura 3-75a y Figura 3-76a). Así, en las muestras secadas a 60 °C que no han sido pirolizadas (Figura 3-75a) la intensidad de la banda centrada a 1140 cm^{-1} (estructuras Si-O-Si lineales), aumenta rápidamente con la cantidad de agua empleada en la hidrólisis, mientras que la intensidad de la banda centrada a 1187 cm^{-1} , (estructuras Si-O-Si cíclicas), aumenta su intensidad en el mismo sentido, pero de una forma más leve, siendo esta banda siempre de menor intensidad excepto en la muestra en la que el TEOS se ha hidrolizado con un gran exceso de agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} = 10$). El hecho de que en el espectro de la muestra 20Si(10)-60 estas bandas presenten una intensidad similar también puede deberse a la aparición de la banda asignada a estructuras Si-O-Si tridimensionales (modo TO_4 centrado a 1180 cm^{-1}), ya que con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ tan elevada cabe esperar una hidrólisis completa y un gran grado de condensación, como ha sido discutido a partir de los resultados de ATG (Figura 3-73).

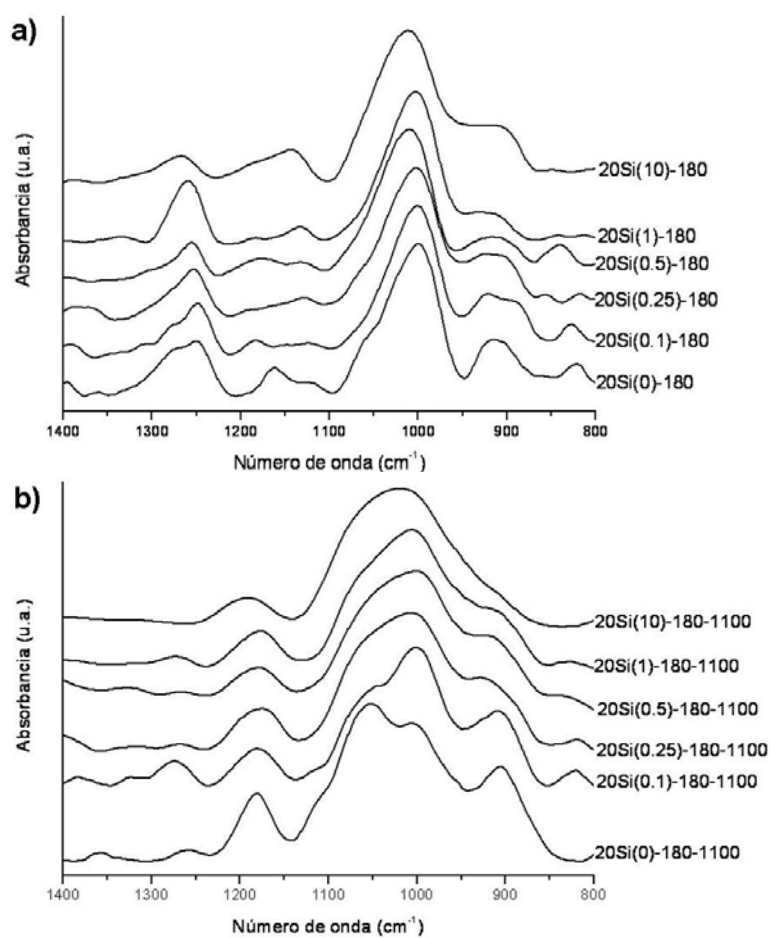


Figura 3-76. Espectros FTIR-ATR de NFC tratadas con diferentes relaciones $H_2O/TEOS$ y secadas a 180 °C tanto sin pirolizar (a) como pirolizadas a 1100 °C (b).

En los espectros de las muestras secadas a 180 °C no pirolizadas (Figura 3-76a) se observa que si la relación $H_2O/TEOS$ es baja la intensidad relativa de la banda relacionada con las estructuras Si-O-Si cíclicas (1187 cm^{-1}) es superior a la que presenta la de estructuras Si-O-Si lineales (1140 cm^{-1}), mientras que si la relación $H_2O/TEOS$ es alta la relación de intensidades se invierte.

Por último, la banda que merece especial atención es la correspondiente con el modo LO_3 , relacionada con la formación de una capa de sílice sobre la superficie de la NFC. Para analizar los cambios de dicha banda se ha deconvolucionado cada espectro. En la Figura 3-77 se representa la posición o la intensidad relativa de dicha banda respecto a la relación $H_2O/TEOS$ o bien respecto a la $T_{m\acute{a}x}$ observada mediante ATG.

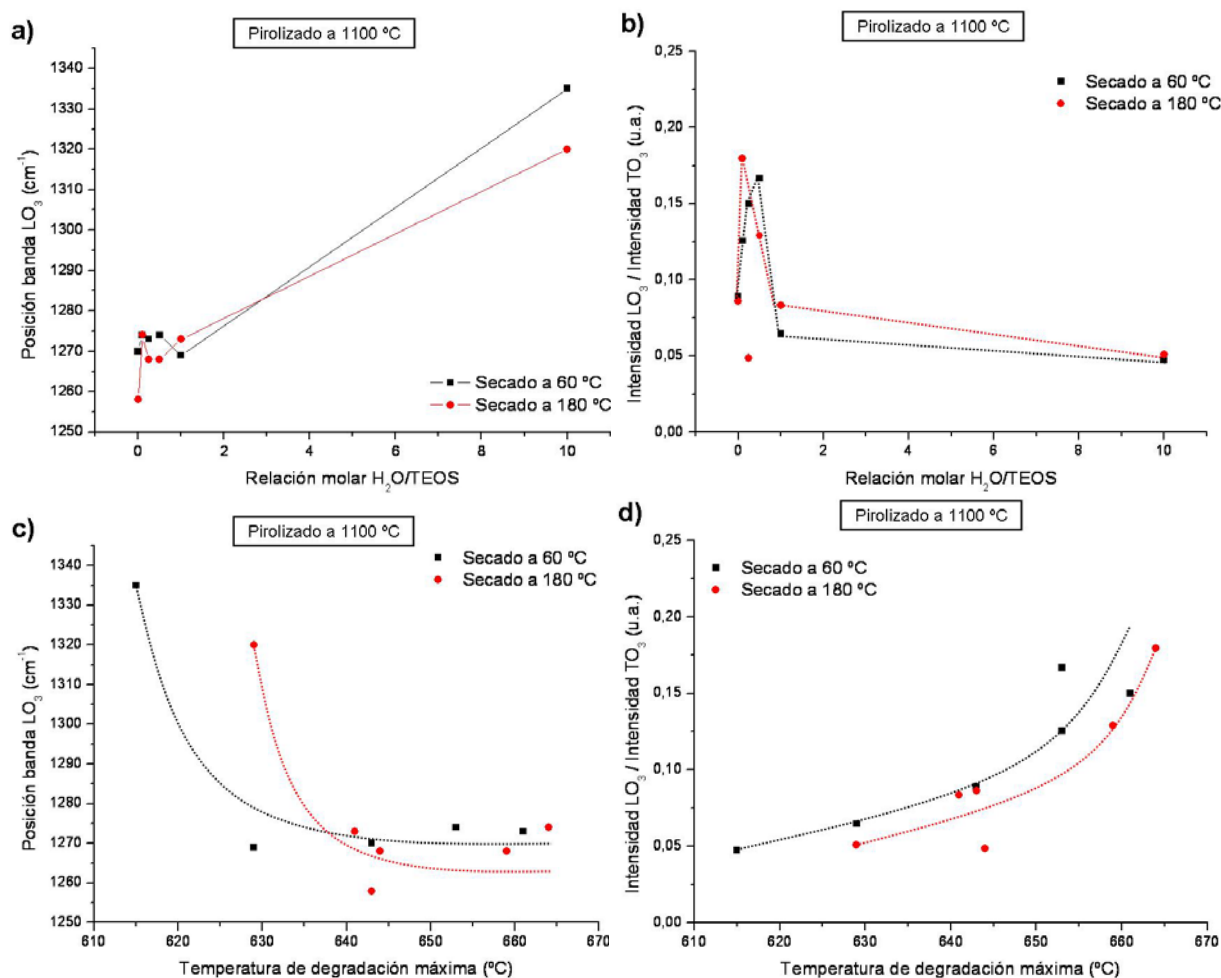


Figura 3-77. Posición e intensidad de la banda LO_3 respecto a la relación $H_2O/TEOS$ (a y b respectivamente) o a la $T_{máx}$ (b y c respectivamente).

Teniendo en cuenta que la posición de la banda LO_3 es directamente proporcional al grosor medio de la capa de sílice formada sobre las NFC y que la intensidad de esta banda aumenta a medida que lo hace la superficie recubierta por dicha capa, los resultados de la Figura 3-77a muestran que la posición se desplaza a mayor frecuencia a medida que se aumenta la relación $H_2O/TEOS$. Este efecto se debe a la formación de aglomerados de sílice. En este sentido, se observa que un exceso de agua en la hidrólisis ($H_2O/TEOS=10$), implica tanto la formación de grandes aglomerados como la incorporación de mayor cantidad de sílice.

Respecto a la intensidad relativa de la banda LO_3 , se observa dicha intensidad es elevada si se emplea una baja pero no nula relación $H_2O/TEOS$, mientras que si se trabaja con un gran exceso de agua (relación $H_2O/TEOS$ de 10) dicha intensidad decrece enormemente (Figura 3-77b). Esto se debe, nuevamente, a que el empleo de cantidades elevadas de agua en la hidrólisis de TEOS supone que la sílice se incorpora formando aglomerados. Estos aglomerados presentan un contacto con la superficie de

la NFC limitado, de modo que la cantidad de superficie recubierta es menor que si se emplea bajas concentraciones de H_2O .

Como es de esperar, el recubrimiento con aglomerados de sílice limita la protección frente a la oxidación, como se desprende del hecho de que los valores de IDT, $T_{m\acute{a}x}$ o EDT sean bajos cuando se emplean relaciones $H_2O/TEOS$ altas, mientras que dichos valores crecen cuando la relación $H_2O/TEOS$ disminuye (ver Figura 3-74). Este resultado está relacionado con la posición e intensidad relativa de la banda LO_3 (ver Figura 3-77c y Figura 3-77d), ya que esta banda indica si la sílice se encuentra mayoritariamente formando una capa sobre la superficie de la NFC o, por el contrario, formando aglomerados. Se observa así que la mayor protección frente a la oxidación (mayores valores de $T_{m\acute{a}x}$) se da cuando la posición de esta banda se encuentra desplazada a baja frecuencia (Figura 3-77c) y presenta una intensidad relativa elevada (Figura 3-77d), lo que implica que el grosor medio de la capa de sílice es menor y que es mayor la cantidad de superficie de NFC se encuentra recubierta por dicha capa obteniéndose, en definitiva, un recubrimiento más efectivo.

En conclusión, al trabajar con pequeñas cantidades de agua en la hidrólisis la banda LO_3 se posiciona a menor número de onda (Figura 3-77a) al tiempo que presenta una intensidad relativa elevada (Figura 3-77b), lo que da lugar a una mayor superficie recubierta con menos aglomerados, siendo precisamente estas condiciones las conducen a una mayor protección frente a la oxidación (Figura 3-74).

3.5.3.3 *Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K*

En las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de estas muestras se observan tan sólo leves cambios (Figura 3-78) fundamentalmente en el volumen total adsorbido (V_{total}), el cual disminuye ligeramente con la incorporación de sílice. En la Tabla 3-21 se recogen los resultados obtenidos a partir de dichas isotermas.

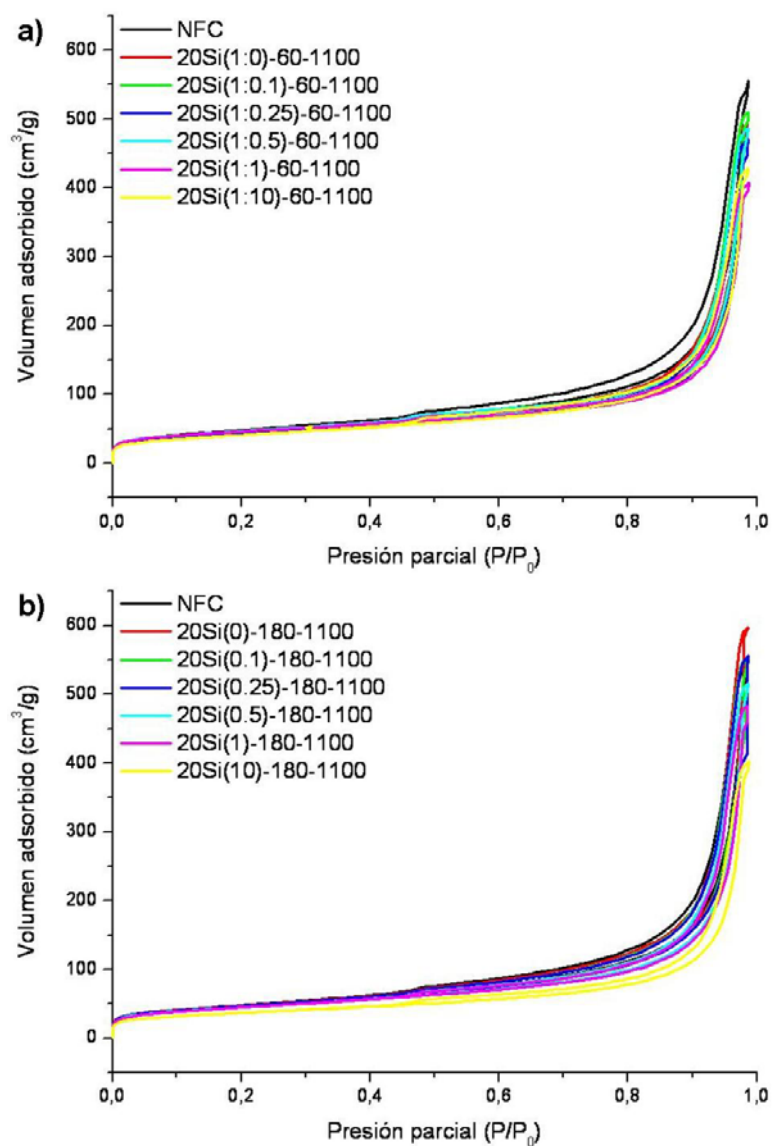


Figura 3-78. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K obtenidas de las muestras con diferente relación $H_2O/TEOS$ y pirolizadas a 1100°C. Secadas a 60 (a) y a 180 °C (b)

Tabla 3-21. Valores de área BET (S_{BET}), superficie específica de mesoporos (MS_{BJH}), diámetro de poro medio (d_{BJH}) y volumen de mesoporos (V_{BJH}) de la NFC original y tratada con TEOS hidrolizado con diferente relación $H_2O/TEOS$.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Rama de adsorción				V_{Total} (cm^3/g)
		MS_{BJH} (m^2/g)	$S_{BET} - MS_{BJH}$ (m^2/g)	d_{BJH} (nm)	V_{BJH} (cm^3/g)	
NFC	169.5	147.9	21.6	22.1	0.84	0.86
20Si(0)-60-1100	157.9	127.0	30.9	22.7	0.72	0.76
20Si(0.1)-60-1100	160.1	127.0	33.1	23.5	0.74	0.79
20Si(0.25)-60-1100	154.1	121.5	32.6	22.7	0.69	0.73
20Si(0.5)-60-1100	163.0	127.2	35.8	22.3	0.71	0.75
20Si(1)-60-1100	159.0	110.9	48.1	21.0	0.58	0.63
20Si(10)-60-1100	144.2	119.8	24.4	20.8	0.62	0.66
20Si(0)-180-1100	166.1	148.8	17.3	23.8	0.89	0.92
20Si(0.1)-180-1100	161.3	144.9	16.4	22.6	0.82	0.86
20Si(0.25)-180-1100	164.0	138.4	25.6	24.0	0.82	0.86
20Si(0.5)-180-1100	156.6	131.4	25.2	23.1	0.76	0.80
20Si(1)-180-1100	155.8	128.9	26.9	22.0	0.71	0.75
20Si(10)-180-1100	127.1	98.4	28.7	23.9	0.59	0.62

A partir de los datos de la Tabla 3-21 se observa que los valores de S_{BET} y MS_{BJH} disminuyen a medida que se aumenta la cantidad de agua empleada en la hidrólisis, siendo esta disminución algo más acusada en las muestras secadas a 180 °C. Si tenemos en cuenta los valores MS_{BJH} , se observa que la disminución en el valor S_{BET} se debe fundamentalmente a que disminuye la superficie asociada a mesoporos, mientras que los valores $S_{BET} - MS_{BJH}$, indicativos de la superficie de microporos, aumentan en casi todos los casos. Sin embargo, la muestra 20Si(0.1)-180-1100 presenta un valor inferior al de la NFC original. Esto indica que en este caso sí que se ha recubierto un cierto porcentaje de los microporos presentes en la NFC. En este punto conviene recordar que esta es la muestra en la que se ha alcanzado mayor protección frente a la oxidación (Figura 3-74).

Respecto a los valores de d_{BJH} éstos apenas cambian, sin embargo si que se observan cambios en el volumen de mesoporos (V_{BJH}) y en el volumen total (V_{total}) los cuales disminuyen al aumentar la relación $H_2O/TEOS$. Este resultado junto con la disminución de S_{BET} y MS_{BJH} indica que los poros que se están eliminando son los mesoporos y, entre ellos, posiblemente los de mayor tamaño. Estos efectos se observan de una forma más clara en las distribuciones de tamaño de poro, las cuales se muestran a continuación en la Figura 3-79.

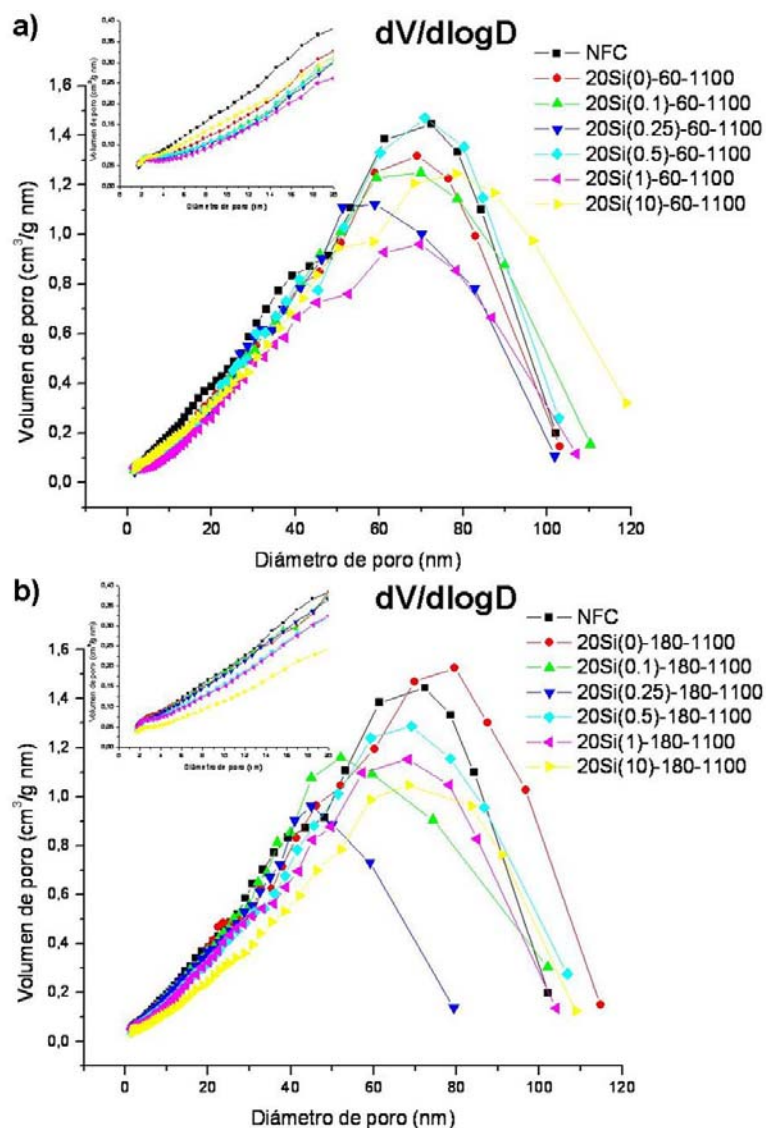


Figura 3-79. Distribución de tamaño de poro de las muestras tratadas con diferente relación $H_2O/TEOS$ y pirolizadas a 1100 °C. Secadas a 60 °C (a) y a 180 °C (b).

En la Figura 3-79 se observan tres hechos. El primero es que a cualquier temperatura de secado, si la relación $H_2O/TEOS$ empleada es baja la distribución de tamaño de poro no se modifica. Esto se debe simplemente a que la incorporación de sílice es demasiado pequeña. En segundo lugar se observa que a medida que aumenta la relación $H_2O/TEOS$, disminuye el volumen de poro, debido a que aumenta la cantidad de sílice incorporada. Y finalmente, cuando la relación $H_2O/TEOS$ es muy alta las distribuciones de tamaño de poro son, de nuevo, muy similares a la que presenta la NFC. Esto se debe a que en estos casos se incorpora una cantidad elevada de sílice, pero ésta se encuentra formando aglomerados que, además, casi no aportan superficie ya que han sido consolidados a 1100 °C (ver Figura 3-69b).

3.5.3.4 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

En las imágenes obtenidas mediante FE-SEM de la NFC original (Figura 3-80a) se observa que presentan, en general, una superficie lisa, aunque también hay algunos nanofilamentos en los que esta superficie parece más rugosa. En cualquier caso, la superficie de la NFC se encuentra libre de partículas adheridas. Sin embargo, en las imágenes obtenidas por FE-SEM de la NFC tratada (20Si(0.1)-180-1100) se observan partículas adheridas a la superficie (Figura 3-80b y c), las cuales deben tratarse de pequeños aglomerados de sílice. En esta muestra, que es la que presenta mayor protección frente a la oxidación a elevada temperatura, por lo que se puede decir que la sílice se incorpora en pequeña cantidad y formando aglomerados de pequeño tamaño, como ya se ha discutido con anterioridad. Estos pequeños aglomerados se observan con claridad en las imágenes correspondientes (Figura 3-80b y c).

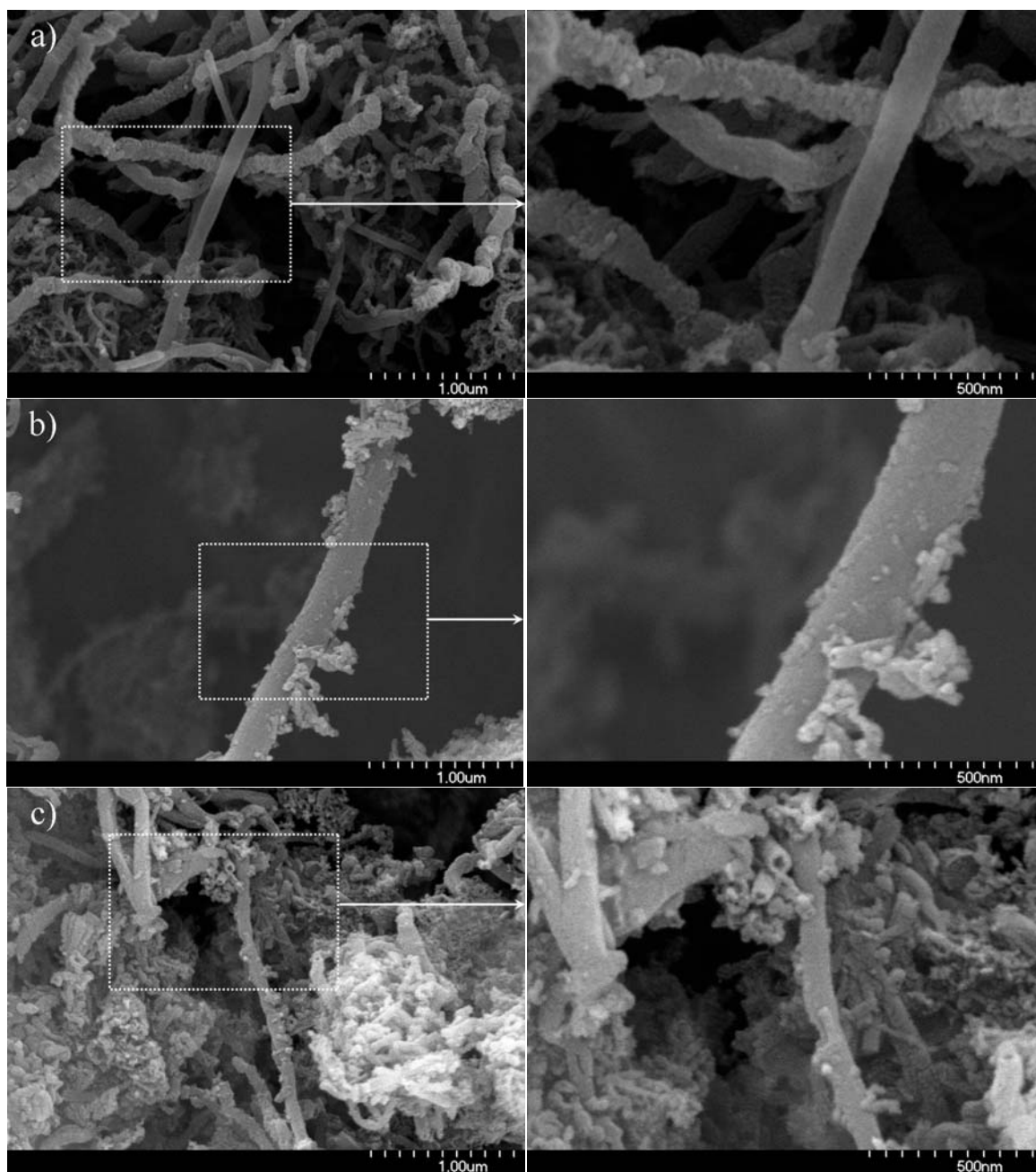


Figura 3-80. Imágenes obtenidas por FE-SEM de las muestras de NFC original (a) y 20Si(0.1)-180-1100 (b).

3.5.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

De forma análoga, en las imágenes obtenidas por TEM de la NFC original (Figura 3-81a) se observa que la superficie de los nanofilamentos de carbono se encuentra libre de recubrimientos. Nuevamente, se observan pequeños aglomerados de sílice en algunos puntos de la superficie de la NFC (Figura 3-81b y c). Estos pequeños aglomerados, aunque recubren la superficie parcialmente, no forman un

recubrimiento homogéneo a lo largo de la superficie de la NFC, lo que explica la limitada protección frente a la oxidación observada.

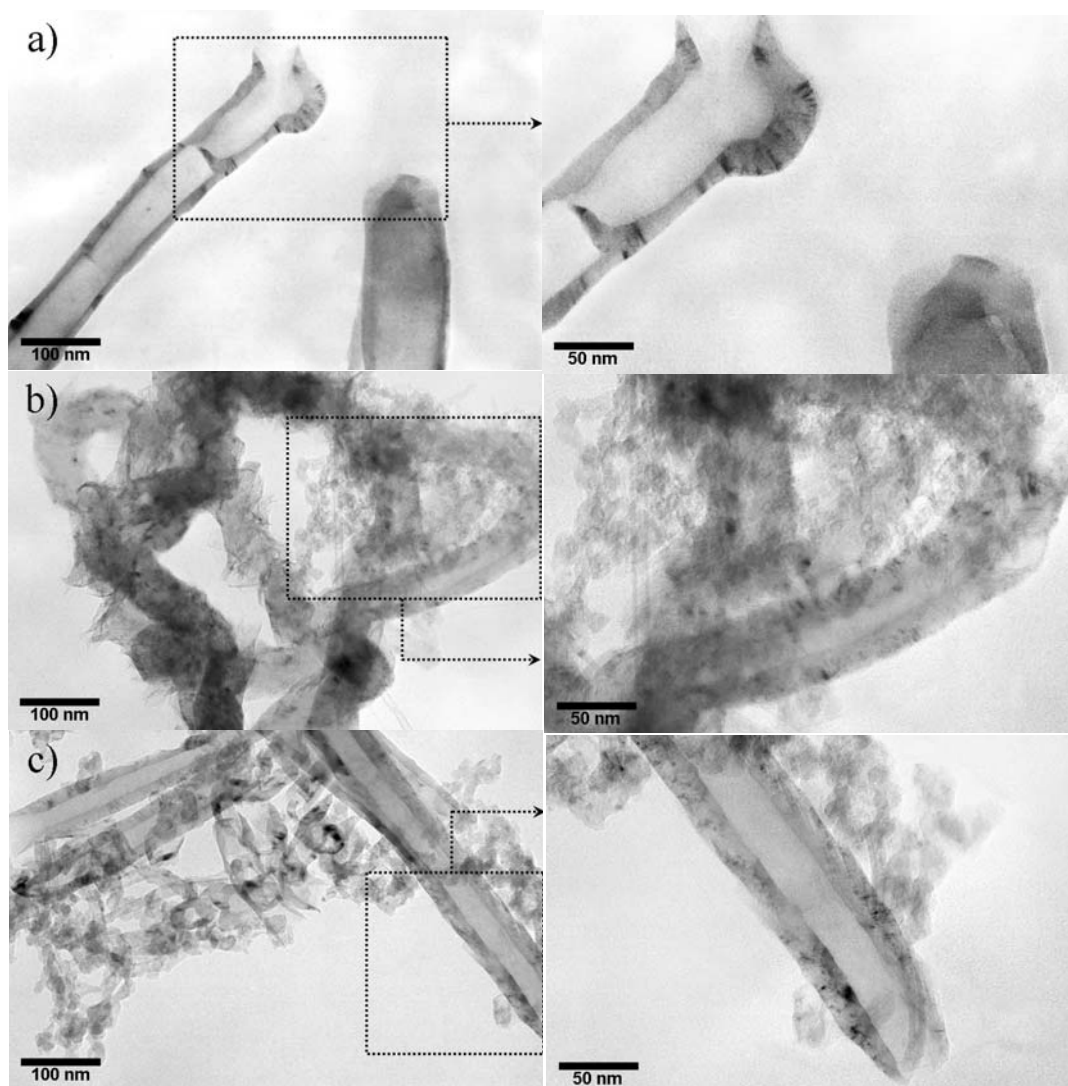


Figura 3-81. Imágenes obtenidas por TEM de las muestras de NFC original (a) y 20Si(0.1)-18-1100 (b y c).

3.5.4 Conclusiones parciales

Se ha observado que al aumentar la temperatura de pirólisis a la cual se consolida la sílice incorporada se consigue mayor protección frente a la oxidación de la NFC tratada. Sin embargo, se ha observado la tendencia de la sílice a condensar consigo misma, formando aglomerados en lugar de reaccionar con los grupos oxigenados de la superficie de la NFC y formar un verdadero recubrimiento. Además, la tendencia a formar aglomerados se incrementa a medida que lo hace la relación

H₂O/TEOS empleada en la hidrólisis del TEOS. Así, se ha observado que la mejor protección se consigue empleando relaciones H₂O/TEOS bajas pero no nulas.

Se ha confirmado la utilidad de la banda asignada al modo LO₃ de los enlaces Si-O-Si en la caracterización de la capa de sílice formada sobre la superficie de la NFC. Así, se ha observado que los espectros FTIR-ATR que muestran una mayor intensidad relativa de la banda LO₃ (proporcional a la superficie de NFC recubierta) se corresponden con las muestras que mayor protección frente a la oxidación presentan.

3.6 Recubrimientos dobles

Como se ha observado en el anterior apartado, el recubrimiento de la NFC con sílice a partir de TEOS hidrolizado no ha dado los resultados esperados debido a que los silanos tienden a condensar entre sí en vez de hacerlo con los grupos oxigenados de la superficie de la NFC. Así, no se forma un recubrimiento de sílice eficaz y sólo se consigue una protección parcial. Por otro lado, en los apartados 3.1 y 3.2 se ha observado la formación de un recubrimiento con los agentes de acoplamiento de tipo silano MPS y VTS. En estos recubrimientos de agente de acoplamiento se puede eliminar la parte orgánica del agente de acoplamiento de modo que permanezca la capa de sílice formada recubriendo la superficie de la NFC. Se ha observado que el MPS se incorpora en mayor medida que el VTS y además dicho recubrimiento queda fuertemente unido sobre la superficie de la NFC. Se tratará de eliminar la parte orgánica de este recubrimiento empleando la muestra de NFC recubierta con la máxima cantidad de MPS incorporada, esto es, la muestra 5-MPS. Así, se realizará posteriormente el recubrimiento con TEOS hidrolizado sobre NFC con una capa de sílice previamente incorporada.

3.6.1 Consolidación de la capa de sílice sobre la NFC

Se somete la muestra de NFC con la máxima cantidad de MPS incorporado (5-MPS) a diferentes tratamientos térmicos a 280, 330 o 380 °C durante 2h en atmósfera de aire. Estas temperaturas se han elegido a partir de los valores obtenidos de la primera derivada del ATG de la NFC original y tratada con la máxima cantidad de MPS (5-MPS) expuestos en la Tabla 3-1. En esta tabla se muestran los valores a los cuales se produce la máxima degradación de la parte orgánica del MPS, produciéndose a 275 °C la degradación de la parte orgánica del MPS que se encuentra formando la capa externa y 331°C la degradación de la cadena orgánica del MPS que se encuentra formando la capa interna. Por último, otra temperatura a tener en cuenta es la IDT de la NFC original, que se comienza a degradar en atmósfera de aire a 450 °C. Así, se elige una temperatura ligeramente superior a la primera $T_{\text{máx}}$ de la muestra 5-MPS, otra como la segunda $T_{\text{máx}}$ de la muestra 5-MPS y una tercera temperatura

superior a ambas, pero sustancialmente inferior a la IDT de la NFC, para asegurar que la NFC no se degrada con el tratamiento térmico en atmósfera de aire.

3.6.1.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

El ATG de la muestra tratada a 280 °C en atmósfera de aire durante 2h no muestra cambios respecto a la muestra 5-MPS (Figura 3-82). Sin embargo, en los ATGs de las muestras tratadas a 330 o 380 °C se observan cambios significativos. En ambos casos se observa una pérdida de masa de alrededor del 5% a una temperatura inferior a 100 °C, debida a la desorción de agua débilmente unida a los grupos silanol generados con la eliminación de la cadena orgánica del MPS. A estas temperaturas se produce la condensación parcial de los grupos silanol para dar grupos siloxano. Sin embargo, esta condensación puede llegar a ser completamente reversible si la temperatura de tratamiento no alcanza los 400 °C [233] ^{¡Error! Marcador no definido.}, de modo que se recuperan los grupos silanol mediante la adsorción de agua.

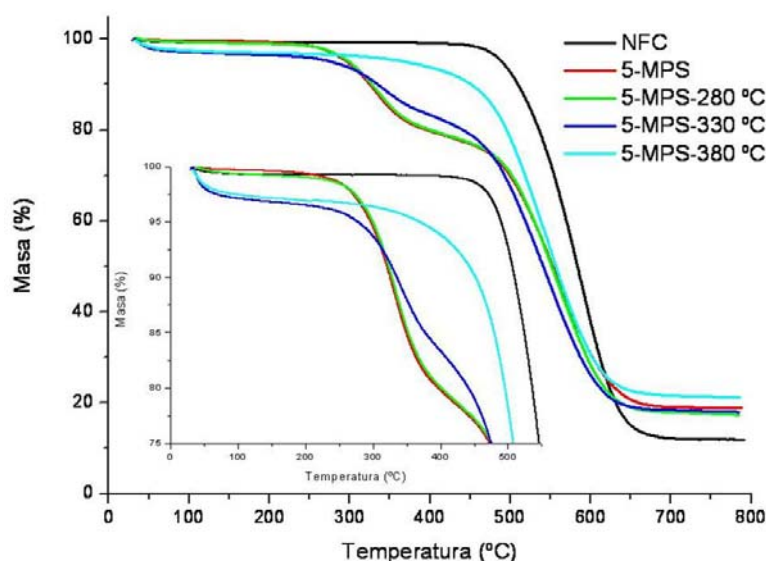


Figura 3-82. ATG de NFC, 5-MPS sin tratar y tratada en atmósfera de aire durante 2h a 280, 330 o 380 °C.

El intervalo de temperaturas en el que se observa la siguiente pérdida es el comprendido entre 200 y 400 °C, debido a la degradación de la cadena orgánica del MPS. Se observa que la muestra 5-MPS-280 °C muestra una pérdida idéntica a la de la muestra 5-MPS, indicando que la parte orgánica del recubrimiento permanece sobre la NFC, o al menos, que si se ha perdido algo, se trata de una cantidad muy pequeña.

En este intervalo, la muestra 5-MPS 330 °C muestra una pérdida menos acusada que la muestra 5-MPS, indicando que se ha perdido una parte del grupo metacriloxi del MPS. Esta pérdida no se observa en la muestra 5-MPS-380 °C, indicando que la parte orgánica del recubrimiento se ha debido perder por completo o, al menos, en su mayor parte.

Por último, en el intervalo comprendido entre 700 y 800 °C se observa el porcentaje de residuo que queda tras la combustión de estas muestras. En este intervalo se observa que las muestras tratadas a 280 y 330 °C muestran un residuo muy similar al que se observa en la muestra 5-MPS. Esto indica, nuevamente que la pérdida de parte orgánica del recubrimiento ha sido muy leve o nula. Sin embargo, la muestra 5-MPS-380 °C muestra un residuo claramente superior. Esto se debe a que al eliminarse la parte orgánica del recubrimiento, la parte de la muestra que forma el residuo aumenta su porcentaje en peso en la muestra. Así, una misma cantidad de sílice inicial aumenta su porcentaje en peso en la muestra a medida que se elimina la parte orgánica del recubrimiento. Estos resultados se corroboran mediante la primera derivada de los diferentes ATGs, como puede observarse a continuación, en la Figura 3-63.

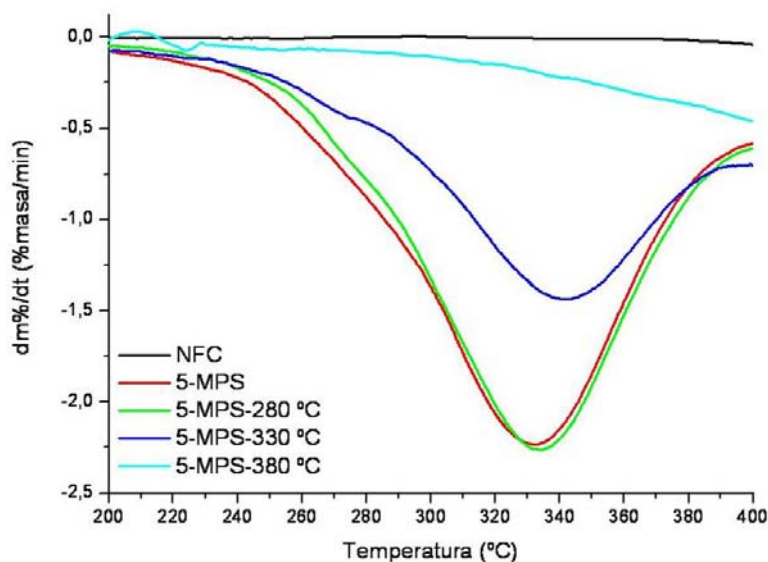


Figura 3-83. Primera derivada de los ATG de NFC original, recubierta con la máxima cantidad de MPS sin tratamiento térmico previo en aire o tras él a la temperatura indicada, durante 2h.

En esta figura se confirma que la pérdida en la muestra tratada a 280 °C es equivalente a la de la muestra 5-MPS, la cual no ha sufrido tratamiento térmico alguno. Por otro lado, la pérdida que se observa en la muestra 5-MPS-330 °C indica que la parte orgánica en el recubrimiento de esta muestra se ha reducido, pero sigue

siendo considerable. Por último, en la primera derivada del ATG de la muestra 5-MPS-380 °C se observa que la parte orgánica ha sido eliminada, al menos, en su mayor parte. Para comprobar si queda algo de parte orgánica se realiza una deconvolución gaussiana a la primera derivada del ATG de esta muestra. La deconvolución muestra una pequeña pérdida centrada a 400 °C, la cual puede asignarse a la presencia de unas pocas cadenas orgánicas del MPS protegidas por una capa de sílice. Esos grupos metacriloxi deben estar protegidos por una capa de sílice homogénea y sin grietas o discontinuidades, ya que la $T_{\text{máx}}$ de esta nueva capa interna se encuentra a unos 70 °C por encima de la anterior capa interna observada (ver Tabla 3-1). Esto implica que algunos grupos metacriloxi del MPS permanecen, pero se encuentran protegidos por una capa de sílice que dificulta la entrada y difusión de oxígeno.

3.6.1.2 Espectroscopía FTIR-ATR

En los espectros diferencia obtenidos por FTIR-ATR (Figura 3-84) se observan las bandas asociadas a los grupos silanol en el intervalo espectral comprendido entre 900 y 980 cm^{-1} . Centradas a 1084 y 1252 cm^{-1} se observan las bandas asignadas a los modos TO_3 y LO_3 de los enlaces Si-O-Si respectivamente. Por último, centradas a 1623 y 1682 cm^{-1} se observan asignadas con la tensión de los enlaces C=C y C=O del grupo metacriloxi del MPS respectivamente. Estas bandas se encuentran solapadas por lo que resulta necesario realizar una deconvolución gaussiana para establecer su posición e intensidad relativa.

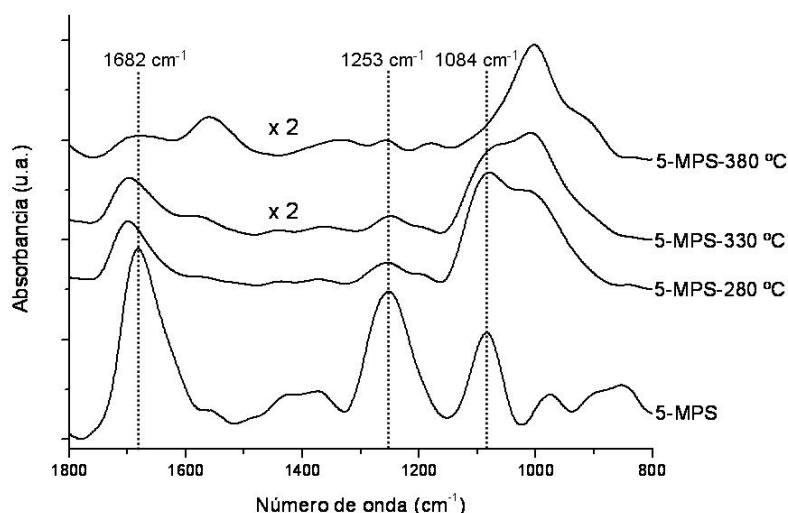


Figura 3-84. Espectros diferencia obtenidos mediante FTIR-ATR para las muestras de NFC recubierta con la máxima cantidad de MPS (5-MPS) sin tratar y tratadas en atmósfera de aire a diferentes temperaturas durante 2h.

Estos espectros confirman que a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento en atmósfera de aire se quema la parte orgánica del recubrimiento de MPS a la vez que se consolida ligeramente la sílice que permanece. Así, se observa que en el espectro de la muestra 5-MPS sin tratamiento térmico, la banda más intensa del espectro, centrada a 1684 cm^{-1} , se asigna con el enlace C=O del metacriloxi del MPS. Sin embargo, en las muestras que han sido sometidas a elevada temperatura en atmósfera de aire, son las bandas asignadas con los enlaces Si-O-Si de la sílice que permanece las que dominan el espectro.

En la zona del espectro en la que se encuentran las bandas principales asociadas a la sílice, se observa que el tratamiento térmico, en primer lugar, produce un aumento considerable en la intensidad relativa de las bandas asignadas a los grupos Si-OH ($900\text{--}980\text{ cm}^{-1}$), debido a que la eliminación de la cadena orgánica del MPS produce un incremento en la cantidad de silanoles presentes. Por otro lado, el tratamiento térmico también produce la consolidación de estos grupos para dar grupos siloxano, de modo que en el espectro de la muestra tratada a la máxima temperatura, la banda más intensa se asigna con los grupos siloxano. Sin embargo, esta banda se encuentra desplazada a menor frecuencia, indicando que la estructura tridimensional de sílice formada debe encontrarse enormemente desordenada.

Una banda que merece especial atención es la banda asignada al modo LO_3 de los enlaces Si-O-Si, sobre la que ya se ha hablado con anterioridad en esta tesis. En la Figura 3-85 se representa su intensidad relativa junto con la de la banda asignada a los

enlaces C=O del grupo metacriloxi del MPS frente a la temperatura de tratamiento, representándose la muestra sin tratar a 110 °C, temperatura a la cual fue secada.

Se observa en esta figura un claro descenso en la intensidad de la banda LO₃ respecto a la banda TO₃. Tian y col. [195] observaron que la simple policondensación de silanos no añade intensidad a la banda LO₃ mientras que si se produce un importante aumento en la intensidad de la banda TO₃. Así, esta disminución en la intensidad relativa de la banda LO₃ puede deberse, al menos en parte, a un incremento en la intensidad relativa de la banda TO₃. Sin embargo, no se debe despreciar la posibilidad de que el tratamiento térmico haya separado parcialmente la capa de sílice de la superficie de la NFC o que, simplemente, la capa de sílice se haya fragmentado, de modo que algunos fragmentos de sílice no tengan tamaño suficiente para originar banda LO₃. Esto es posible ya que la eliminación de la parte orgánica del recubrimiento de MPS podría agrietar las capas de sílice formadas, de modo que algunas de ellas no aporten señal LO₃, sin necesidad de haberse desprendido del todo. Para observar estos cambios microtexturales es necesario recurrir a las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y los valores que a partir de las mismas pueden extraerse, resultados que serán analizados más adelante, en el apartado 3.6.1.3.

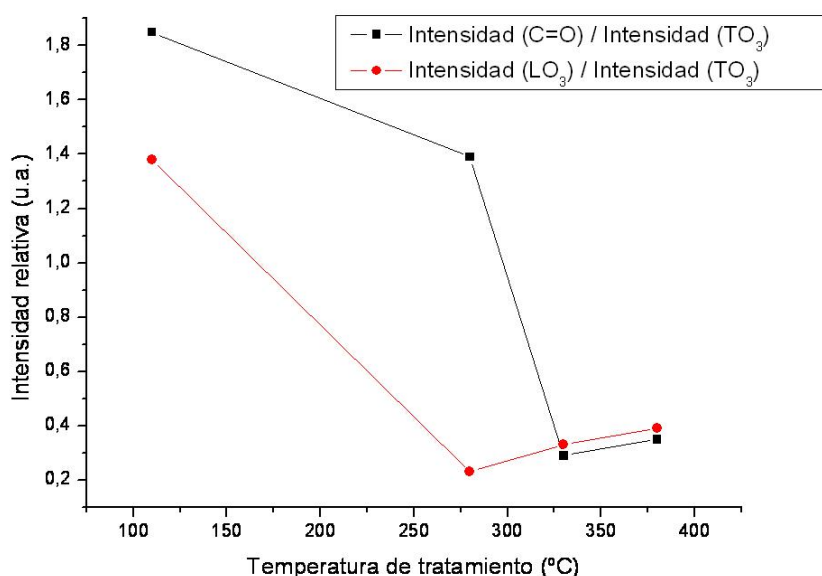


Figura 3-85. Relación de intensidades entre las bandas asignadas al grupo C=O del grupo metacriloxi del MPS y la banda LO₃ de la sílice respecto a la intensidad de la banda TO₃ de la sílice. Las líneas punteadas son sólo orientativas.

Respecto a la intensidad relativa de la banda C=O del grupo metacriloxi del MPS, se observa tanto en los espectros de la Figura 3-84 como en la Figura 3-85 que

su intensidad disminuye enormemente con la temperatura de tratamiento, aunque no llega a desaparecer, confirmando los resultados obtenidos con anterioridad a partir de los ATGs correspondientes.

Por último, se analiza la relación de intensidades entre las bandas C=O y C=C así como la posición a la que se encuentran en los diferentes espectros diferencia FRIT-ATR (Figura 3-86). Se observa que a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento la relación $I(\nu_{\text{C=O}})/I(\nu_{\text{C=C}})$ disminuye (Figura 3-86a), lo que indica que los grupos metacriloxi del MPS que se pierden en primer lugar son los que no interaccionan con la superficie de la NFC, como los de las capas externas, permaneciendo a elevada temperatura sólo los que interaccionan con la superficie de la NFC (capa interna). Se observa además que la posición de la banda asignada con el enlace C=O del grupo metacriloxi del MPS se desplaza a mayor frecuencia al aumentarse la temperatura de tratamiento (Figura 3-86b). Esto indica que los grupos metacriloxi del MPS que permanecen a elevada temperatura se encuentran libres de interacción mediante enlace de hidrógeno con los grupos oxigenados de la misma. Sin embargo, la relación $I(\nu_{\text{C=O}})/I(\nu_{\text{C=C}})$ indica que los grupos metacriloxi que permanecen si interaccionan con la superficie de la NFC, por lo que se puede afirmar que dicha interacción se produce en las zonas de los planos de grafeno libres de defectos. Fruto de esta misma interacción se observa que la posición de la banda C=C del grupo metacriloxi de las moléculas de MPS que permanecen se encuentra desplazada hacia mayor número de onda (Figura 3-86b).

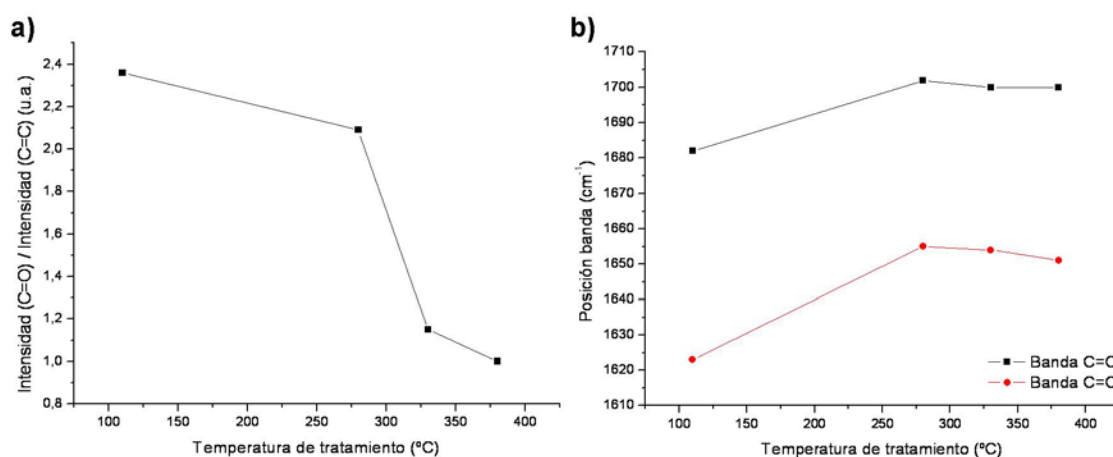


Figura 3-86. Relación de intensidades entre las bandas asignadas a los grupos C=O y C=C del grupo metacriloxi del MPS (a) y su posición (b).

En definitiva, se determina mediante espectroscopía FTIR-ATR que los pocos grupos metacriloxi del MPS que permanecen tras el tratamiento térmico a elevada temperatura se encuentran formando parte de las capas internas, esto es, protegidos por una capa de sílice, como ya se dedujo a partir de los ATGs correspondientes en el apartado 3.6.1.1. Se concluye, además, que estos grupos se encuentran interaccionando con la superficie de la NFC en zonas de la misma libres de grupos oxigenados, esto es, planos de grafeno libres de defectos.

3.6.1.3 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K

En las isotermas de estas muestras se observa un importante incremento del volumen adsorbido a presiones relativas muy bajas con la temperatura de tratamiento (Figura 3-87), lo que indica un incremento en el volumen asociado con los microporos. A su vez, se observa un pequeño incremento en el volumen total adsorbido, lo que es consecuente con un incremento superficial asociado fundamentalmente a los microporos. Estos incrementos son inexistentes en la muestra tratada a 280 °C, apreciables en la muestra tratada a 330 °C y muy importantes en la muestra tratada a 380 °C.

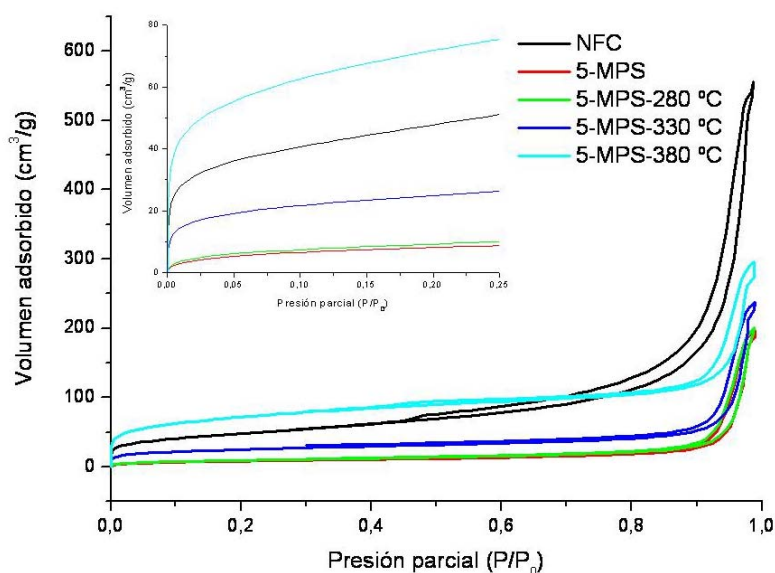


Figura 3-87. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para las muestras de NFC, NFC tratada con la máxima cantidad de MPS (5-MPS) y sin tratar y tratada durante 2h a diferentes temperaturas.

Estos resultados corroboran lo concluido con anterioridad, esto es, que la parte orgánica del recubrimiento se pierde mayoritariamente entre 330 y 380 °C. Así, la pérdida de las cadenas orgánicas origina microporos, como se confirma a partir de los resultados que se muestran a continuación en la Tabla 3-22.

Tabla 3-22. Valores de área BET (S_{BET}), superficie específica de mesoporos (MS_{BJH}), diámetro de poro medio (d_{BJH}), volumen de mesoporos (V_{BJH}) y volumen total adsorbido (V_{Total}) de la NFC original y recubierta con la máxima cantidad de MPS sin ningún tratamiento posterior (5-MPS) y tratada a diferentes temperaturas en atmósfera de aire durante 2h.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	Rama de adsorción				V_{Total} (cm ³ /g)
		MS_{BJH} (m ² /g)	$S_{BET} - MS_{BJH}$ (m ² /g)	d_{BJH} (nm)	V_{BJH} (cm ³ /g)	
NFC	169.5	147.9	21.6	22.1	0.84	0.86
5-MPS	29.9	29.6	0.3	40.3	0.30	0.30
5-MPS-280 °C	34.4	33.2	1.2	36.5	0.30	0.31
5-MPS-330 °C	83.6	45.2	38.4	30.0	0.34	0.37
5-MPS-380 °C	240.7	93.0	147.7	15.7	0.36	0.46

En esta tabla se observa un importante incremento en el valor de S_{BET} con la temperatura de tratamiento, mientras que el incremento en el valor de MS_{BJH} es menor pronunciado. Esto indica que el aumento en el valor S_{BET} que se observa es debido fundamentalmente a la generación de microporos que supone la pérdida de la cadena orgánica del MPS y, como es de esperar, el valor $S_{BET} - MS_{BJH}$ aumenta enormemente. Por último, se observa que la formación de poros de pequeño tamaño hace que disminuya enormemente el diámetro medio de poro (d_{BJH}). Además, se observa que el volumen asociado a mesoporos (V_{BJH}) aumenta ligeramente, mientras que el aumento en el volumen total adsorbido (V_{Total}) es muy superior. Esto indica, nuevamente, que la mayor parte de los poros generados se encuentran en el intervalo de los microporos. Esta tendencia se observa con claridad en la Figura 3-88, en la que se muestra la evolución de S_{BET} , MS_{BJH} y $S_{BET} - MS_{BJH}$ con la temperatura de tratamiento.

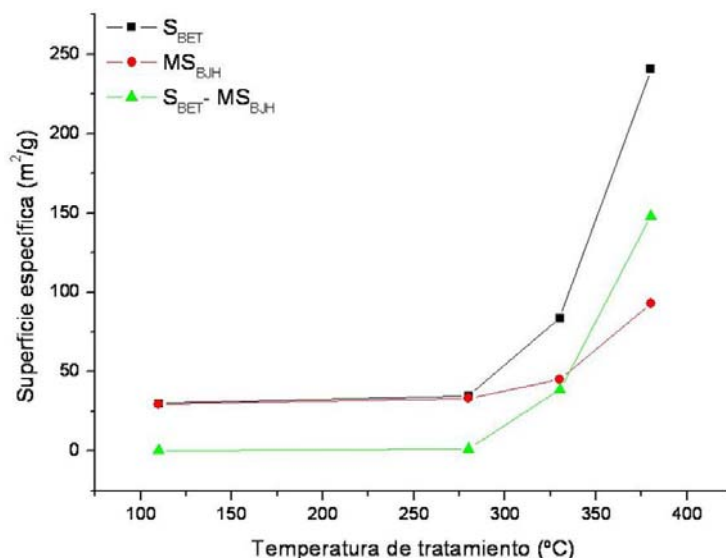


Figura 3-88. Evolución de los valores S_{BET} , MS_{BJH} y $S_{BET} - MS_{BJH}$ frente a la temperatura de tratamiento. La muestra 5-MPS sin tratamiento se representa a una temperatura de 110 °C, temperatura a la cual fue secada.

Se deduce por lo tanto que el incremento de S_{BET} se debe fundamentalmente al aumento de microporos que origina la eliminación de la cadena orgánica del MPS, las cuales se eliminan casi por completo tras el tratamiento de 2h en atmósfera de aire a 380 °C. Sin embargo, esta temperatura no es suficientemente elevada como para producir la condensación completa de los grupos silanol y mucho menos la sinterización de la sílice, por lo que queda un recubrimiento de sílice microporosa con elevado número de grupos silanol. Esto explica la drástica disminución de intensidad de la banda LO_3 que se ha visto tanto en los espectros diferencia de la Figura 3-84 como en la Figura 3-85, de manera que es posible que la casi absoluta desaparición de la banda LO_3 se deba a que el recubrimiento de sílice quede muy fragmentado después de la eliminación de la parte orgánica del recubrimiento. Así, como ya se vio en los apartados 3.1 y 3.2, si la capa de sílice no tiene un determinado tamaño, no se observa la banda LO_3 en los espectros diferencia obtenidos por FTIR-ATR, por lo que es posible que la capa de sílice no se haya desprendido de la superficie de la NFC, sino que se haya fragmentado.

Para poder afirmar que se han formado microporos durante el proceso se ha realizado la representación t-plot utilizando como “t” la de Harkins y Jura (Figura 3-89).

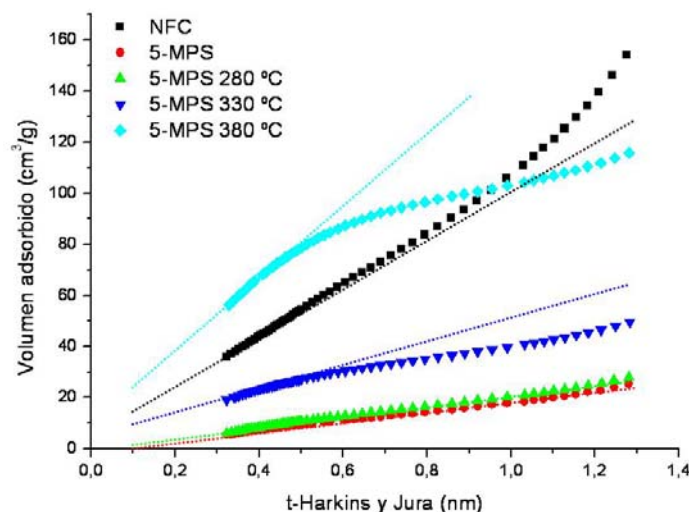


Figura 3-89. *t*-plot para la NFC original y la muestra 5-MPS sin tratar y tratada a diferentes temperaturas.

En esta figura se observa que la NFC es fundamentalmente mesoporosa, mientras que el recubrimiento de MPS (5-MPS) tapa gran parte de estos mesoporos. Al realizarse el tratamiento térmico a 230 °C, la porosidad de la muestra no presenta cambios significativos. Sin embargo, si el tratamiento se realiza a 280 °C la curva *v-t* tiende a ser cóncava respecto al eje *x*, lo que indica la generación de una cierta cantidad de microporos, lo cual corrobora los valores de la Tabla 3-22. Por último, si el tratamiento se lleva a cabo a 380 °C se observa que la curva *v-t* es aún más cóncava, lo que corrobora la formación de microporos tras el tratamiento. Por lo tanto, el tratamiento a 380 °C elimina la mayor parte de los grupos metacriloxi del recubrimiento de MPS generando numerosos microporos.

3.6.1.4 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

En las imágenes de la muestra 5-MPS-380 °C se observan rugosidades sobre la superficie de la NFC (Figura 3-90b), mientras que la superficie de la NFC original muestra una superficie lisa, libre de recubrimientos o partículas adheridas (Figura 3-90a). Asimismo, se observa que la estructura de la NFC no ha resultado dañada a consecuencia del tratamiento térmico, ya que no se observan signos de degradación en las nanofibras de las imágenes correspondientes a la muestra 5-MPS-380 °C (Figura 3-90b).

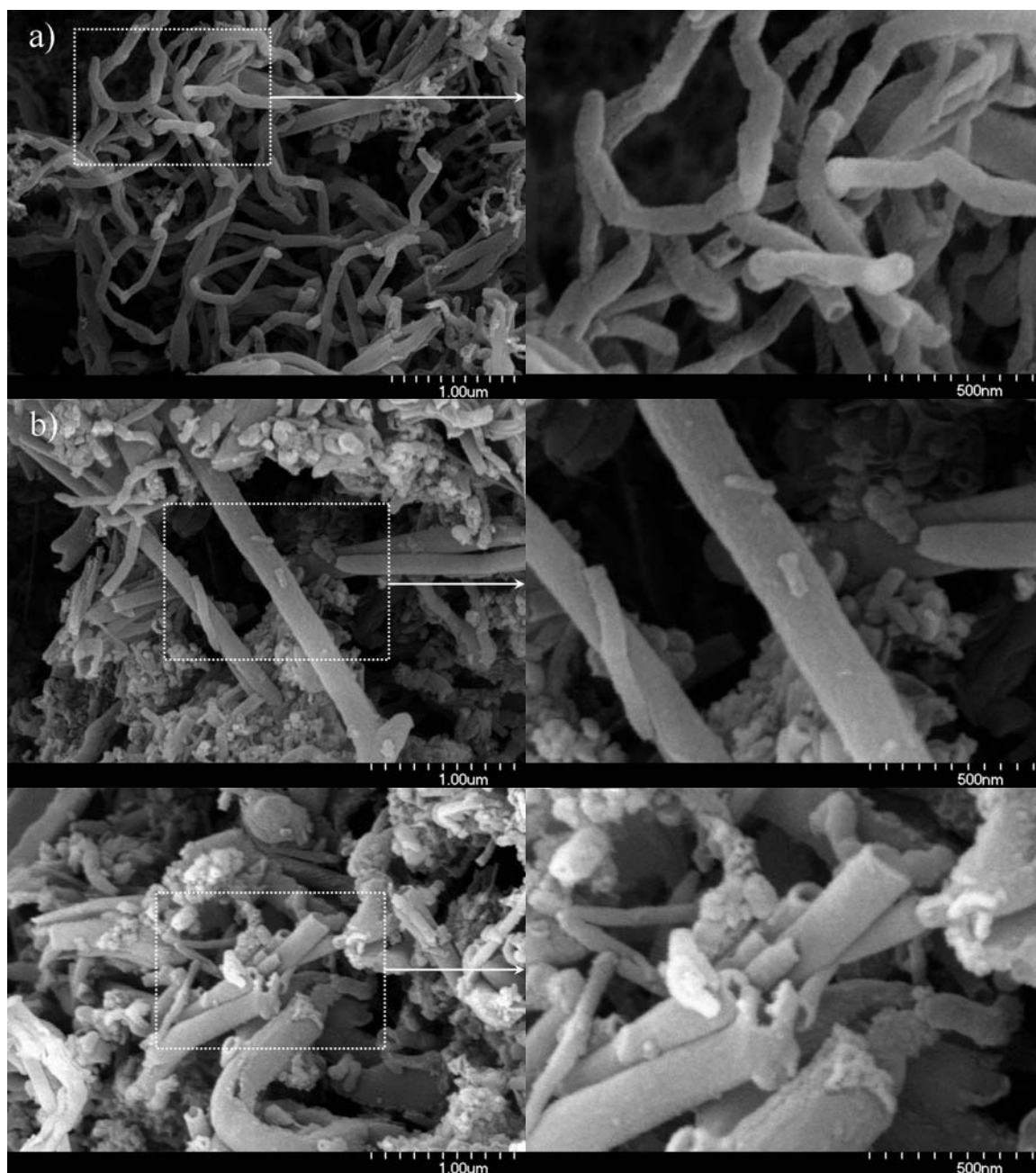


Figura 3-90. Imágenes obtenidas por FE-SEM de NFC original (a) y de la muestra 5-MPS-380°C (b).

3.6.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para poder confirmar que la capa de sílice permanece, al menos en parte, unida a la superficie de la NFC, se observa la muestra 5-MPS tratada a 380 °C durante 2h mediante TEM. Las imágenes obtenidas se muestran a continuación en la Figura 3-91. En esta figura se observa con claridad el recubrimiento de sílice sobre la superficie de la NFC tras el tratamiento térmico, confirmando claramente que este se conserva tras el tratamiento térmico. Así, mientras que en las imágenes correspondientes a la NFC

original (Figura 3-91a y b) se observa la superficie lisa de la NFC original, en las imágenes correspondientes a la muestra tratada con la máxima cantidad de MPS tras la eliminación de la parte orgánica del recubrimiento a 380 °C durante 2h (Figura 3-91c y d) se observa con claridad la capa de sílice recubriendo la superficie de la NFC. No obstante, en estas imágenes se observa que la capa de sílice obtenida no es homogénea, ya que se observa un grosor muy diferente de la misma entre las imágenes c y d. En la primera imagen correspondiente a la NFC recubierta de sílice (Figura 3-91b) se observa que el recubrimiento llega a tapar los extremos de la NFC. Esto puede resultar especialmente útil de cara a la protección de la NFC frente a la oxidación a elevada temperatura, ya que así cabe esperar una mayor eficacia en la función de la capa de sílice de barrera frente a la entrada y difusión de oxígeno en la estructura de la NFC. Por otro lado, que los extremos se encuentren recubiertos no debe sorprender ya que es en estos puntos donde la capa de grafeno acaba y es por lo tanto esperable la presencia de grupos oxigenados. Como ya se ha visto con anterioridad, el MPS tiende a incorporarse a la NFC preferiblemente en estos lugares de la NFC, donde su interacción es más favorable. Otro aspecto que se observa es que el recubrimiento no es homogéneo, ya que se observan zonas recubiertas con un espesor variable de la capa de sílice además de pequeños aglomerados (ver Figura 3-91d). La presencia de estos pequeños aglomerados puede estar relacionada con los escasos grupos metacriloxi que se ha observado que permanecen protegidos por una capa de sílice.

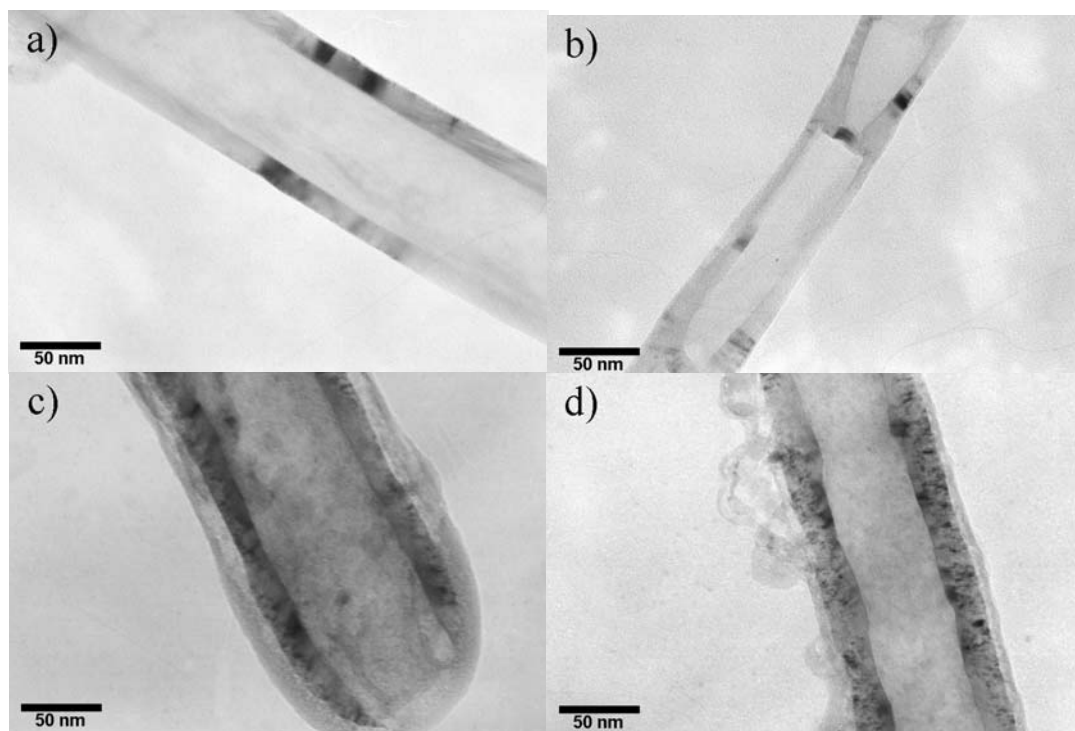


Figura 3-91. Imágenes obtenidas por TEM de NFC original (a y b) y recubierta con la máxima cantidad de MPS tras ser sometida a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 380 °C durante 2h (c y d).

3.6.2 Recubrimiento de sílice a partir de TEOS mediante el método sol-gel sobre NFC con una capa de sílice previa

Una vez que se ha conseguido eliminar casi por completo la parte orgánica del recubrimiento de MPS sobre la superficie de la NFC se procede a realizar el recubrimiento con sílice a partir de TEOS mediante el método sol-gel sobre NFC con sílice previamente depositada sobre su superficie. Así, se empleará como sustrato la NFC recubierta con la máxima cantidad de MPS tras el tratamiento térmico de 2h a 380 °C en atmósfera de aire.

En los apartados anteriores se ha observado la tendencia de los grupos silanol a condensar entre ellos en vez de hacerlo con los grupos oxigenados de la superficie de la NFC. Esto ha conducido a la obtención de recubrimientos incompletos en los casos en los que se incorpora poca sílice (baja relación $H_2O/TEOS$) o la formación de aglomerados en vez de un recubrimiento de sílice sobre la superficie de la NFC en los casos en los que la incorporación de sílice es superior (elevada relación $H_2O/TEOS$).

En este apartado se estudiará la incorporación de sílice sobre la NFC con un recubrimiento parcial de sílice previo, con el objetivo de conseguir un recubrimiento

de sílice continuo. Para ello se emplearán las condiciones que mejor resultado han dado en los experimentos anteriores, a excepción de la relación $H_2O/TEOS$. Este parámetro se estudiará en este apartado debido a la enorme importancia que tiene en las estructuras de TEOS hidrolizado y policondensado formadas y, por lo tanto, en la reactividad de las mismas. Se realizara la hidrólisis con relación $H_2O/TEOS$ de 0.1, 1, 4 y 10 manteniéndose la temperatura de secado (180 °C) o de pirólisis (1100 °C).

3.6.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

En los ATGs de las muestras recubiertas con sílice a partir de TEOS (Figura 3-92) se observa que el segundo recubrimiento de sílice junto con el tratamiento térmico de pirólisis para su consolidación hace que la temperatura a la que se degradan estas muestras aumente respecto a la muestra 5-MPS-380 °C.

Se observa que las muestras que han sido recubiertas empleando una relación de $H_2O/TEOS$ comprendida entre 1 y 10 se comienzan a degradar a una temperatura muy similar e inferior a la que lo hace la muestra en la que la relación $H_2O/TEOS$ empleada es de 0.1.

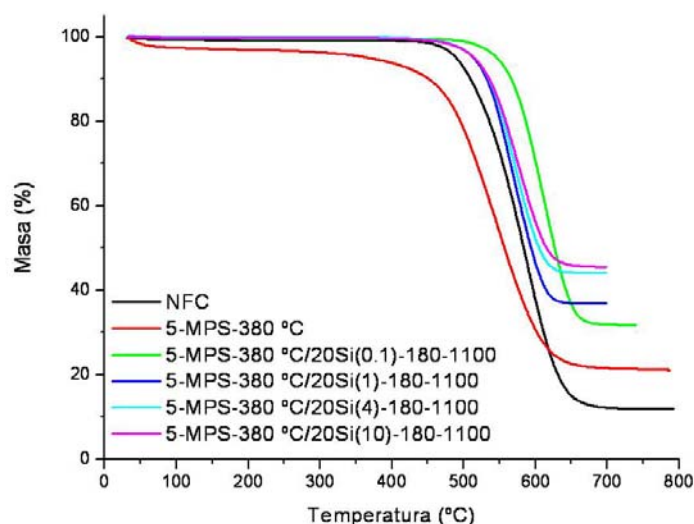


Figura 3-92. ATG de NFC, 5-MPS-380 °C sin tratar y recubierta con sílice a partir de TEOS hidrolizado con relación $H_2O/TEOS$ de 0.1, 1, 4 y 10.

Nuevamente, se observa que el residuo aumenta a medida que lo hace la relación $H_2O/TEOS$ empleada en la hidrólisis (Figura 3-93). Se confirma así que al tratar la NFC con grupos de TEOS hidrolizado y policondensado de mayor tamaño

(alta relación H_2O/TEO) la incorporación de éstos se favorece ya que los grupos de TEOS hidrolizado y policondensado de menor tamaño (baja relación $H_2O/TEOS$) se eliminan más fácilmente por evaporación.

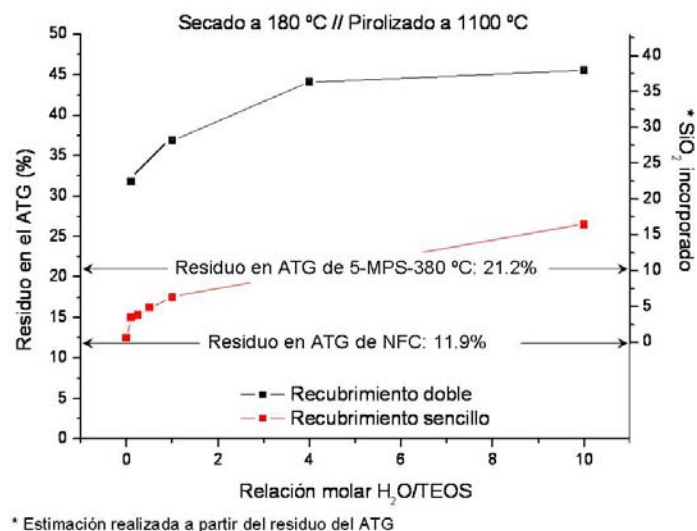


Figura 3-93. Residuo observado en los ATG 5-MPS-380 °C tras ser recubierta de sílice a partir de TEOS hidrolizado en función de la relación $H_2O/TEOS$ empleada. Para facilitar la comparación se incorporan los valores obtenidos en los correspondientes recubrimientos sencillos del apartado 3.5.2.1.

Otro hecho que se observa a partir de esta gráfica es que, aunque la tendencia es la misma que ya se ha observado con anterioridad, el hecho de que la NFC que se emplea como sustrato ya cuenta con grupos silanol en su superficie aumenta enormemente la incorporación de sílice con relación $H_2O/TEOS$ baja, como puede observarse al comparar la Figura 3-73 con la Figura 3-93. De este modo, en los recubrimientos en los que sólo varía la presencia o ausencia de sílice sobre la NFC que se emplea como sustrato, se observa que se incorpora mayor cantidad de sílice en los casos en los que ya hay grupos silanol en la superficie de la NFC empleada como sustrato. En la Tabla 3-23 se muestran los valores de IDT, $T_{máx}$ y EDT junto con la cantidad de sílice incorporada en cada caso estimada a partir del residuo del ATG correspondiente.

Tabla 3-23. Cantidad de sílice incorporada y valores IDT, $T_{máx}$ y EDT de las diferentes muestras.

Muestra	SiO_2 (%)	IDT (°C)	$T_{máx}$ (°C)	EDT (°C)
NFC	-	463	588	664
5-MPS-380 °C	10.6	443	545	646
5MPS380-20Si(0.1)-180-1100	22.6	541	611	671
5MPS380-20Si(1)-180-1100	28.4	505	568	632
5MPS380-20Si(4)-180-1100	36.5	508	572	631
5MPS380-20Si(10)-180-1100	38.1	501	578	636

Así, en los recubrimientos de sílice sobre NFC original se incorpora un 3.5 y un 6.4% en peso de sílice al emplear una relación $H_2O/TEOS$ de 0.1 y 1 respectivamente (Tabla 3-20). Sin embargo, al realizar el mismo tratamiento sobre la NFC con sílice en su superficie se alcanzan valores de sílice incorporada del 22.6 y el 28.4% respectivamente (Tabla 3-23). Teniendo en cuenta que el sustrato empleado ya tiene sílice (10.6 % en peso), se concluye que se incorpora con el tratamiento un 12.0 y un 15.8% respectivamente, esto es, entre tres y cuatro veces más que si la NFC a recubrir no tiene sílice previamente incorporada.

Así, se obtienen los mejores resultados al tratar la NFC con TEOS hidrolizado con relación $H_2O/TEOS$ de 0.1, tanto en este caso como en el caso de la incorporación directa, la cual se vio en el apartado 3.5. Sin embargo, resulta evidente que una incorporación de sílice elevada no implica una mejor protección frente a la oxidación. Así, se pueden comparar los valores de $T_{máx}$ obtenidos con la incorporación directa realizados en el citado apartado (Tabla 3-20) frente a los que se obtienen en la incorporación por etapas (Tabla 3-23), siendo el valor de $T_{máx}$ correspondiente a una relación $H_2O/TEOS$ de 0.1 en la incorporación directa unos 50 °C superior al que presenta la muestra con el recubrimiento por etapas (Tabla 3-20 y Tabla 3-23 respectivamente).

3.6.2.2 Espectroscopía FTIR-ATR

En los espectros diferencia obtenidos por FTIR-ATR (Figura 3-94) se observan con claridad las bandas asignadas a la sílice, como cabe esperar tras una incorporación tan elevada.

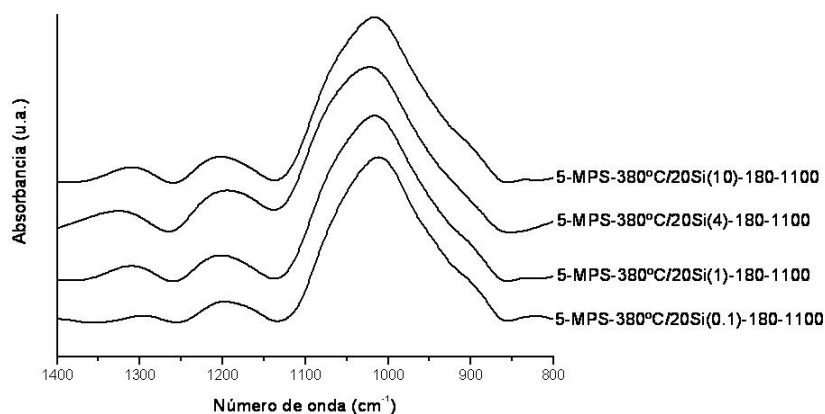


Figura 3-94. Espectros diferencia obtenidos por FTIR-ATR de la muestra 5-MPS-380°C tras ser recubierta con sílice a partir de TEOS hidrolizado con diferentes relaciones $H_2O/TEOS$.

En estos espectros se observan las bandas asignadas a los enlaces silanol centradas a $900\text{--}980\text{ cm}^{-1}$, las cuales aparecen como un hombro de la banda asignada al modo TO_3 de los enlaces Si-O-Si , la banda más intensa en todos los espectros. Centrados a 1180 y 1200 cm^{-1} se encuentran los modos LO_4 y TO_4 de los enlaces Si-O-Si respectivamente, los cuales se encuentran solapados. Por último, centrada a 1295 cm^{-1} se encuentra la banda asignada al modo LO_3 de los enlaces Si-O-Si . Debido a la importancia de esta banda, se representa su posición e intensidad relativa frente a la relación molar $\text{H}_2\text{O/TEOS}$ para poder realizar un análisis más profundo (Figura 3-95).

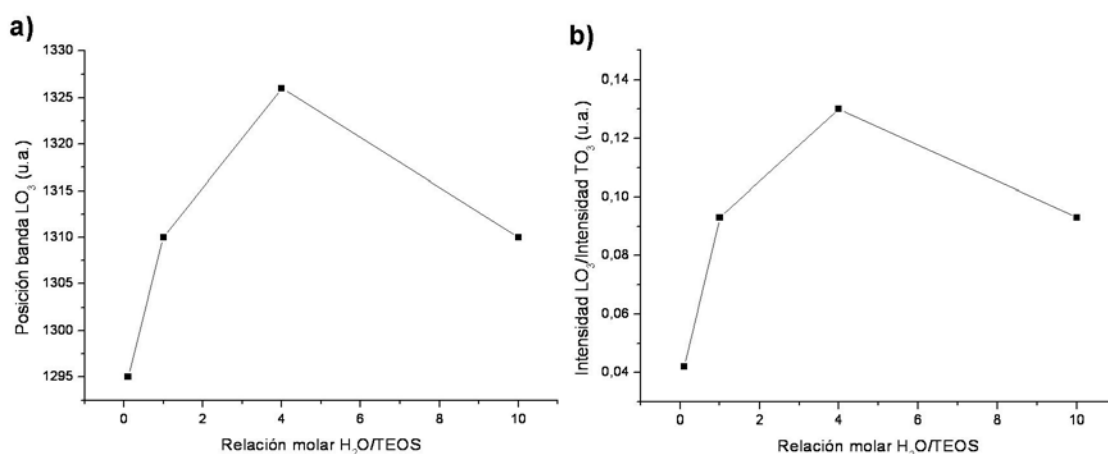


Figura 3-95. Posición (a) e intensidad relativa (b) de la banda LO_3 en la muestra 5-MPS- 380°C recubierta con sílice a partir de diferentes relaciones $\text{H}_2\text{O/TEOS}$.

El hecho de que esta banda aparezca tan desplazada hacia mayor frecuencia (Figura 3-95a) indica que la capa de sílice formada tiene un grosor medio elevado, como es de esperar tras una incorporación de sílice del 20-40% en peso (Tabla 3-23). Se observa que a medida que se hidroliza con mayor cantidad de agua esta banda se desplaza a mayor número de onda, lo que indica un aumento en el grosor medio de la capa de sílice formada. Sin embargo, la posición de la banda LO_3 en el espectro correspondiente a una relación $\text{H}_2\text{O/TEOS}$ de 10 se encuentra a menor número de onda. Esto indica que en este caso se han formado grandes aglomerados, de manera que se pierde contacto entre la superficie de la NFC y la sílice y por lo tanto se invierte la tendencia.

Respecto a la intensidad relativa de esta banda, se observa una tendencia similar. En este caso, se debe tener en cuenta que una incorporación de sílice tan elevada hace que aumente la intensidad de la banda TO_3 , de modo que los valores de intensidad relativa de la banda LO_3 que se observan se deben, al menos en parte, a que la intensidad de la banda TO_3 es muy elevada en estos casos. La intensidad relativa de

la banda LO_3 aumenta a medida que se incrementa la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ con la excepción de la muestra preparada con relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 10, la cual presenta una intensidad relativa menor. Así, se observa que a medida que se emplea mayor cantidad de agua en la hidrólisis se recubre mayor superficie de la NFC, a excepción de la muestra preparada con la máxima relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$. En este caso, la disminución en la intensidad relativa se debe, nuevamente, a la formación de aglomerados.

3.6.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K

En las isotermas de adsorción-desorción de N_2 (Figura 3-96) se observa que una incorporación de sílice tan elevada ha disminuido el volumen adsorbido a cualquier valor de P/P_0 , a excepción de la muestra preparada con la menor relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$, en la cual se observa un volumen adsorbido a la mayor presión parcial muy similar a la de la muestra empleada como sustrato (5-MPS-380 °C).

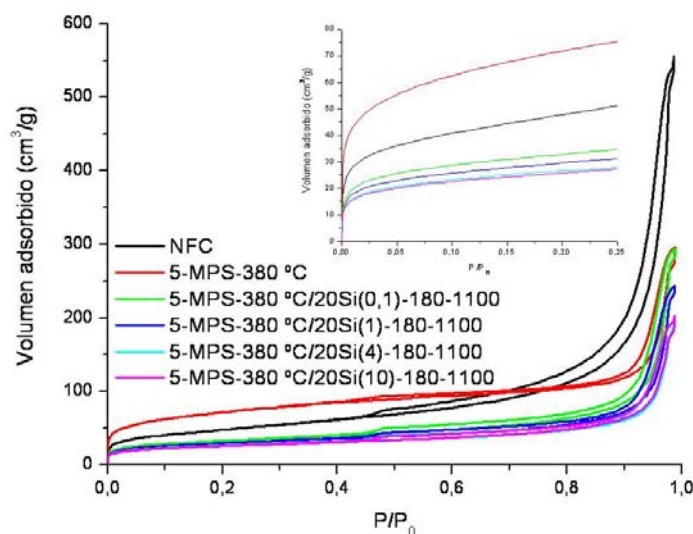


Figura 3-96. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K de NFC, 5-MPS-380 °C sin tratar y recubierta con sílice a partir de TEOS hidrolizado con relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ de 0,1, 1, 4 y 10.

Para poder analizar estos resultados en profundidad se deben tener en cuenta los valores diferentes valores que a partir de las isotermas puede obtenerse, los cuales se muestran en la Tabla 3-24.

Tabla 3-24. Valores de área BET (S_{BET}), superficie específica de mesoporos (MS_{BJH}), diámetro de poro medio (d_{BJH}), volumen de mesoporos (V_{BJH}) y volumen total adsorbido (V_{Total}) de NFC y la muestra 5-MPS-380 °C sin tratar y recubierta con sílice a partir de TEOS hidrolizado con relación $H_2O/TEOS$ de 0.1, 1, 4 y 10.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	Rama de adsorción				V_{Total} (cm^3/g)
		MS_{BJH} (m^2/g)	$S_{BET} - MS_{BJH}$ (m^2/g)	d_{BJH} (nm)	V_{BJH} (cm^3/g)	
NFC	169.5	147.9	21.6	22.1	0.84	0.86
5-MPS-380 °C	240.7	93.0	147.7	15.7	0.36	0.46
5MPS380-20Si(0.1)-180-1100	111.3	72.7	38.6	22.5	0.35	0.46
5MPS380-20Si(1)-180-1100	100.3	61.4	38.9	22.5	0.35	0.38
5MPS380- 20Si(4)-180-1100	88.6	51.1	37.5	21.3	0.27	0.30
5MPS380-20Si(10)-180-1100	87.1	53.8	33.3	21.3	0.27	0.31

En esta tabla se observa que tanto S_{BET} como MS_{BJH} disminuyen a medida que se incrementa la cantidad de agua empleada en la hidrólisis, lo que hace que aumente también la cantidad de sílice incorporada. Del mismo modo, disminuye $S_{BET} - MS_{BJH}$, lo que indica que gran parte de los microporos que se generaron con la eliminación del metacriloxi del MPS han sido recubiertos. Sin embargo, hay una cierta cantidad de microporos que permanecen sin recubrir, como indica el valor $S_{BET} - MS_{BJH}$ que presentan estas muestras, superior al de la NFC original. Otros valores que confirman que durante el proceso se han recubierto los poros de pequeño tamaño es el aumento en el diámetro medio de poro (d_{BJH}) junto con una leve disminución de los valores V_{BJH} o V_{Total} . Así, el recubrimiento de los poros pequeños ocasiona una gran disminución de la superficie de la muestra (S_{BET}) acompañada de una leve disminución del volumen adsorbido en mesoporos (V_{BJH}) o el volumen total (V_{Total}).

Además, se observa también una importante disminución de MS_{BJH} . Esta disminución se debe a la gran cantidad de sílice que se ha incorporada, de modo que los aglomerados de sílice disminuyen el tamaño de los poros entre los nanofilamentos de carbono individuales.

Para poder discutir de forma adecuada la presencia de microporos se ha realizado la representación t-plot utilizando la “t” de Harkins y Jura (Figura 3-97).

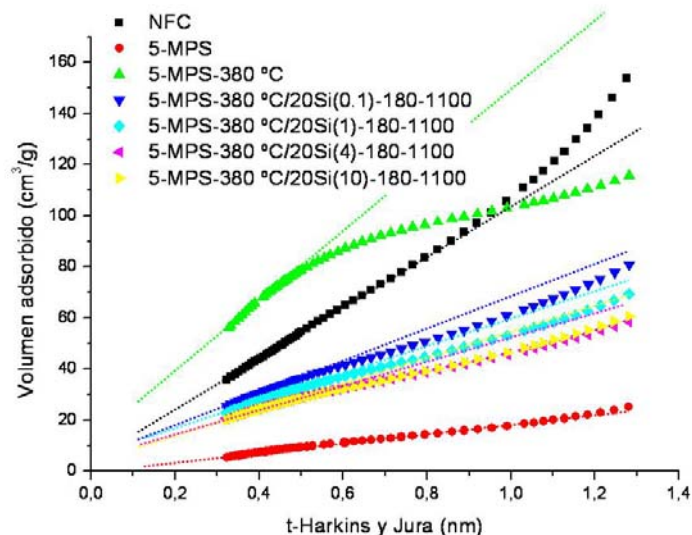


Figura 3-97. Representación del volumen adsorbido de N_2 frente al espesor de la capa de N_2 formada mediante el modelo de Harkins y Jura (t -plot) para la NFC original, la muestra 5-MPS sin tratar y después de ser tratada a 380 °C, y las muestras con recubrimientos dobles en las que el sustrato es esta última muestra.

En estas representaciones se observa que, como ya se vio con anterioridad (Figura 3-89), la NFC recubierta de MPS y tratada a 380°C (5-MPS-380°C) es fundamentalmente microporosa, sin embargo, al ser recubierta con SiO₂ y tratada a 1100°C, estos microporos son eliminados. También se observa que si este segundo recubrimiento de sílice se realiza con mayor relación H₂O/TEOS la muestra tiende a ser no porosa, es decir se eliminan los mesoporos.

En las distribuciones de tamaño de poro se observa que la forma de las curvas es similar incluso para la NFC recubierta de MPS empleada como sustrato (5-MPS-380 °C). Se aprecia también que el volumen de poro y el tamaño de poro medio van disminuyendo a medida que aumenta la relación H₂O/TEOS, llegando a quedar muy pocos mesoporos y de un tamaño inferior a los de la propia NFC. Esta variación está relacionada con la cantidad de sílice que queda incorporada a la NFC en función de la relación H₂O/TEOS (Tabla 3-23). Así pues, a medida que aumenta la relación H₂O/TEOS hay más sílice incorporada a las NFC, sílice que tapa los poros de ahí que haya menos mesoporos y de menor tamaño.

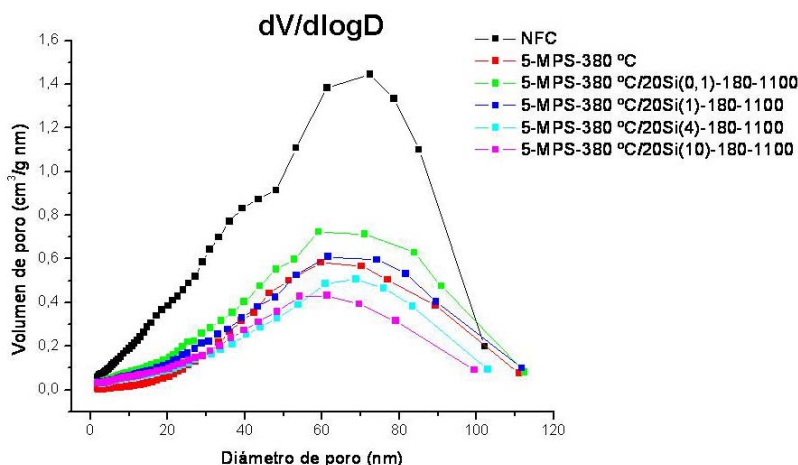


Figura 3-98. Distribuciones de tamaño de poro de NFC, 5-MPS-380 °C sin tratar y recubierta con sílice a partir de TEOS hidrolizado con relación $H_2O/TEOS$ de 0.1, 1, 4 y 10.

3.6.2.4 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

En las imágenes obtenidas mediante FE-SEM de la NFC original se observa una superficie lisa, libre de recubrimientos o partículas adheridas (Figura 3-99a). Sin embargo, en las imágenes correspondientes a la NFC con el recubrimiento doble de sílice realizado por etapas, la muestra 5-MPS 380°C/20Si(0.1)180-1100 (Figura 3-99b y c), se observan grandes aglomerados, como evidencia la imagen de la b. Además, se observan en algunos casos los nanofilamentos de carbono con una relación de aspecto muy inferior a la inicial (Figura 3-99c). Esta baja relación de aspecto observada sugiere que puede que a las elevadas temperaturas de tratamiento la sílice ataque la NFC, lo que explicaría la limitada protección frente a la oxidación observada en este apartado a pesar de que la cantidad de sílice incorporada es muy elevada.

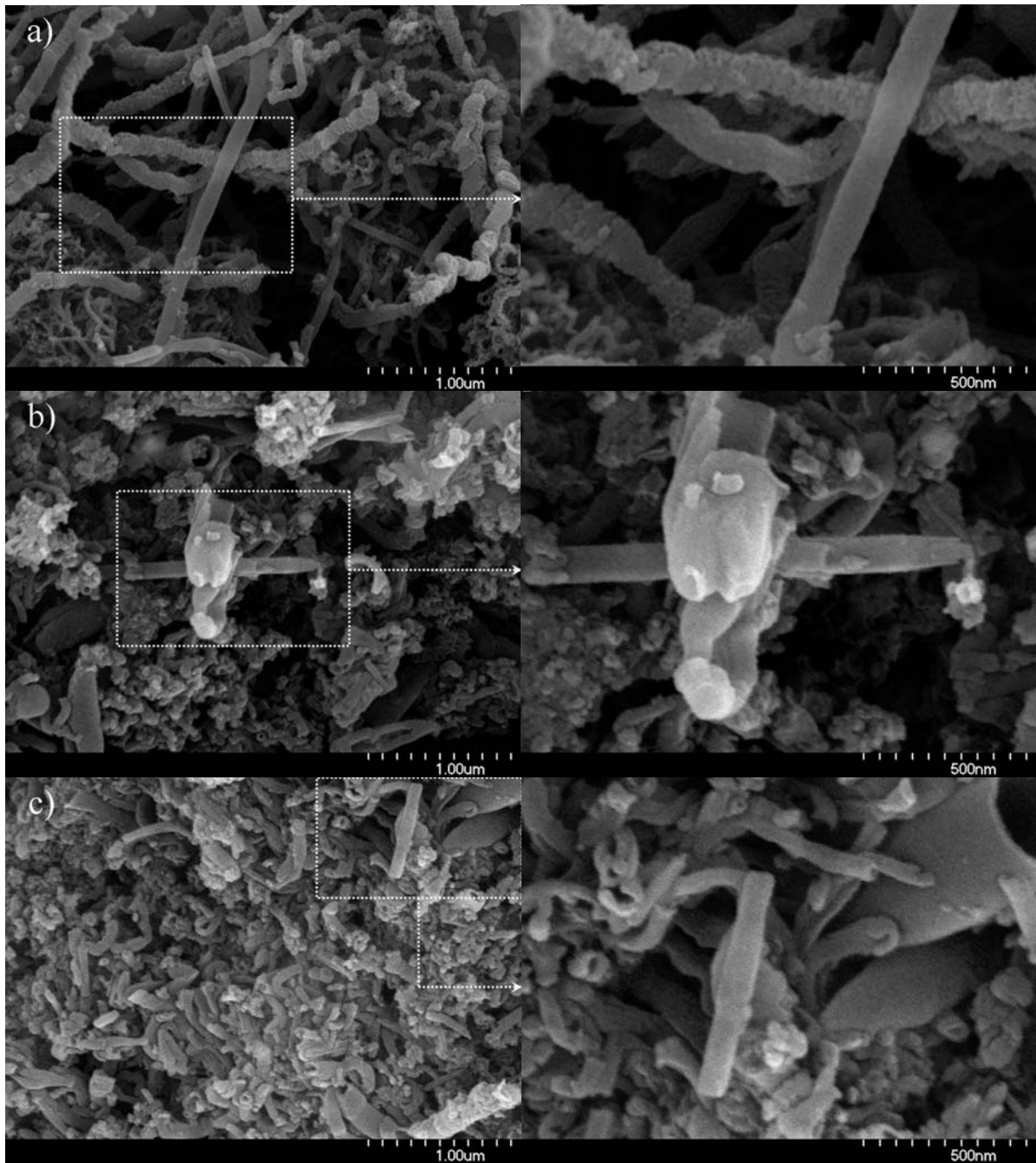


Figura 3-99. Imágenes obtenidas por FE-SEM de NFC original (a) y de la muestra 5-MPS-380°C/20Si(0.1)180-1100 (b y c).

3.6.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En las imágenes obtenidas por TEM se confirma lo observado mediante microscopía FE-SEM (Figura 3-100c y d). Así, mientras que en las imágenes correspondientes a la NFC original (Figura 3-100a y b) se observa que ésta presenta una elevada relación de aspecto, en las correspondientes a la muestra 5-MPS 380°C/20Si(0.1)180-1100 se observa que esta relación de aspecto se ha reducido

enormemente (Figura 3-100c y d). Asimismo, en estas imágenes se observan grandes aglomerados de sílice.

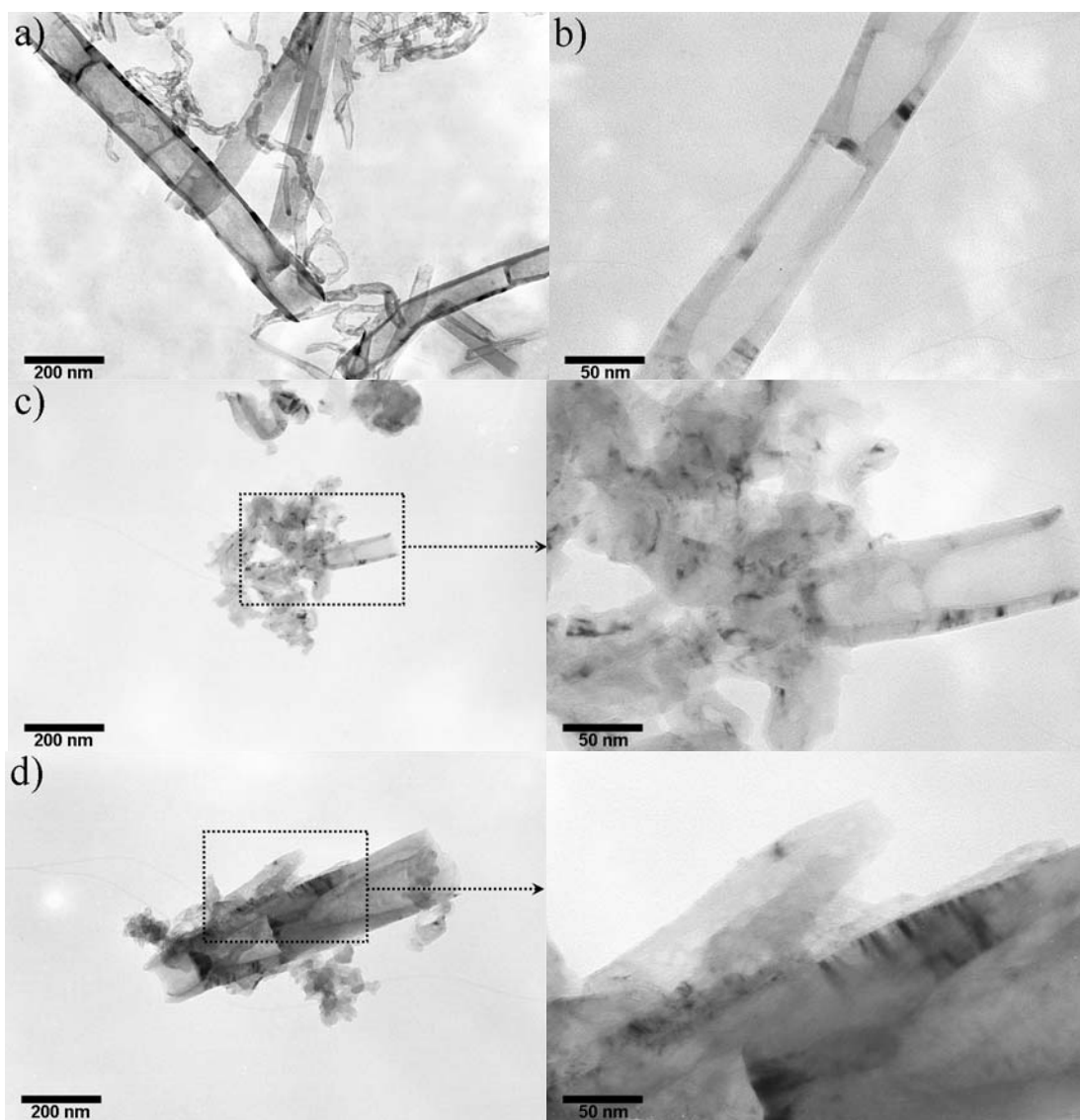


Figura 3-100. Imágenes obtenidas por TEM de NFC original (a y b) y de la muestra 5-MPS-380°C/20Si(0.1)180-1100 (c y d).

3.6.3 Conclusiones parciales

Se ha demostrado que es posible eliminar la parte orgánica del recubrimiento con MPS manteniéndose sobre la superficie de la NFC la sílice que permanece tras la combustión del grupo metacriloxi.

Se ha confirmado, asimismo, la tendencia de la sílice a condensar consigo misma, ya que se incorpora entre tres y cuatro veces más sílice en la segunda etapa del recubrimiento doble que con el tratamiento equivalente en el recubrimiento sencillo.

Se ha observado que no se consigue incrementar la resistencia a la oxidación de la NFC con los recubrimientos dobles respecto a los sencillos, a pesar de que la cantidad de sílice incorporada es muy superior. Además, se ha observado no sólo que la sílice tiende a incorporarse formando aglomerados, sino que además esta sílice es capaz de reducir la relación de aspecto de la NFC. Estos resultados explican que la protección frente a la oxidación a elevada temperatura conseguida sea limitada.

3.7 Materiales compuestos de matriz vítrea

En este apartado se estudian los materiales compuestos de matriz vítrea preparados con NFC sin tratar y recubierta de sílice. Se elige la NFC recubierta de sílice mediante el recubrimiento sencillo (un única etapa), obtenido tras hidrolizar el TEOS con relación $H_2O/TEOS$ de 0.1, secar la muestra hasta peso constante a 180 °C y pirolizar para consolidar el recubrimiento a 1100 °C (muestra 20Si(0.1)-180-1100 del apartado 3.5).

En primer lugar observan los procesos que sufre la frita de vidrio de baja temperatura de fusión con la temperatura mediante microscopía de calefacción. Esto permite establecer la temperatura de sinterización del vidrio y por lo tanto la temperatura mínima a la que debe ser tratado para obtener un monolito consolidado a partir de los polvos micrométricos que forman la frita de vidrio.

A continuación se caracterizaran los monolitos obtenidos mediante microscopía FE-SEM y el análisis superficial mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Para realizar esto último se muele y tamiza el monolito obtenido a un tamaño de partícula comprendido entre 100 y 200 μm . Se realiza también la medida de la densidad del monolito obtenido mediante simples cálculos geométricos (densidad geométrica) y aplicando el principio de Arquímedes. Por último, debido a que se ha observado que es posible que la sílice induzca la degradación de la NFC, se determina la cantidad de carbono en cada una de las mezclas, tanto antes como después de ser sometidas las pastillas al tratamiento térmico para que consoliden.

3.7.1 Microscopía de calefacción

En la Figura 3-101 se muestra la microscopía de calefacción de la frita de vidrio de baja temperatura de fusión con la que se ha trabajado en esta tesis. En esta figura se destacan algunos puntos de especial relevancia, como el del comienzo de la sinterización (2), el del final de la misma (3) o el punto de deformación (4). Se muestran además los puntos de esfera (5), de semiesfera (6) o el de fluencia (7), también denominado “*flow point*”.

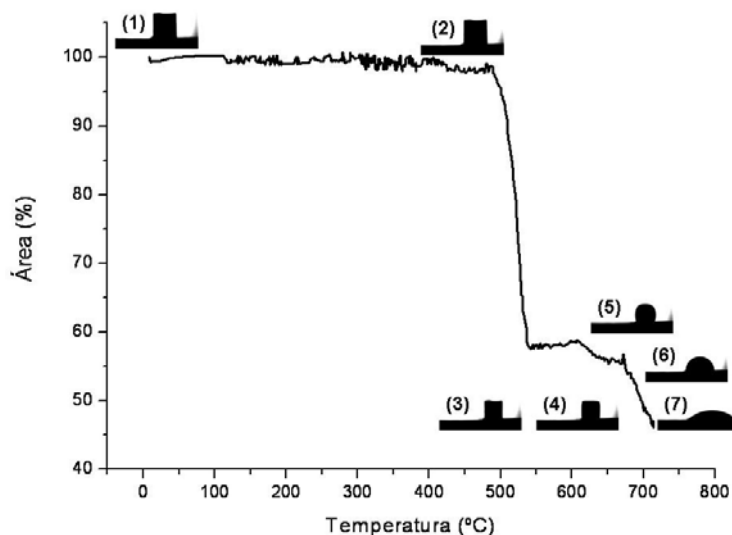


Figura 3-101. Microscopía de calefacción de la frita de vidrio empleada sin reforzar. Las imágenes del 1 al 7 se corresponden, respectivamente, con las siguientes temperaturas: 9, 480, 540, 590, 615, 669, y 715 °C.

A partir de las observaciones realizadas mediante la microscopía de calefacción se deciden tratar las mezclas de vidrio con NFC original o recubierta de sílice, tanto el vidrio sin NFC a 550 °C durante 1h en atmósfera de N_2 . Se someten estas muestras también a esta misma temperatura durante 3h o a 600 °C durante 1h, con fines comparativos. Estas muestras se nombran indicando la temperatura de tratamiento seguido del tiempo de residencia a dicha temperatura en horas. Como prefijo se emplea Vidrio, V/NFC o V/NFC-SiO₂ para indicar si la mezcla no lleva refuerzo, si dicho refuerzo es NFC sin tratar o si es NFC recubierta de sílice respectivamente.

3.7.2 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

Para observar estos materiales mediante FE-SEM se fracturan los diferentes monolitos obtenidos. En las imágenes obtenidas por FE-SEM de los diferentes materiales compuestos de matriz vítrea se observa que tras el tratamiento de 550 °C durante 1h el vidrio densifica, ya que la porosidad que se observa es muy poca (Figura 3-102a y b). En los materiales compuestos reforzados con NFC se observa que esta densificación es menor, ya que el vidrio no moja completamente la NFC (c, d e y f). Para ver este efecto se deben ver las imágenes correspondientes obtenidas a mayores aumentos, las cuales se muestran más adelante, en la Figura 3-103.

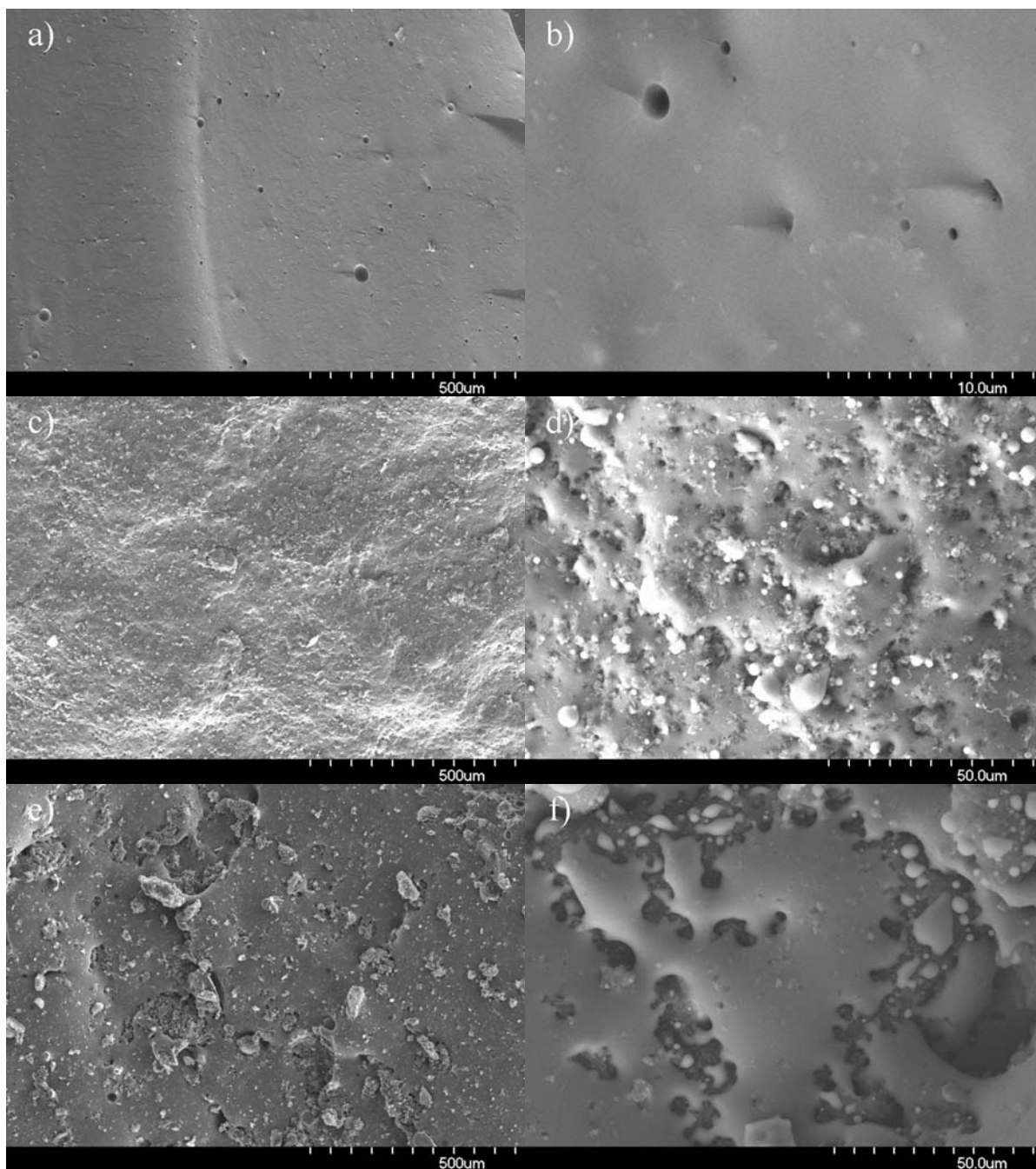


Figura 3-102. Imágenes obtenidas por FE-SEM de Vidrio-550°C-1h (a y b), V/NFC-550°C-1h (c y d) y V/NFC-SiO₂-550°C-1h (e y f).

En las imágenes que se muestran en la Figura 3-103 se observa que, efectivamente, el vidrio densifica correctamente, ya que muestra una porosidad residual muy baja (Figura 3-103a). Sin embargo, en los materiales compuestos de matriz vítrea se observa una mayor porosidad (Figura 3-103b y c). Se observan además tanto nanofibras individuales como aglomerados. Por último, se observa que la NFC ha sido mojada en mayor medida en el caso en el que se refuerza

con NFC sin tratar (Figura 3-103b) respecto al caso en el que se refuerza con NFC recubierta de sílice (Figura 3-103c).

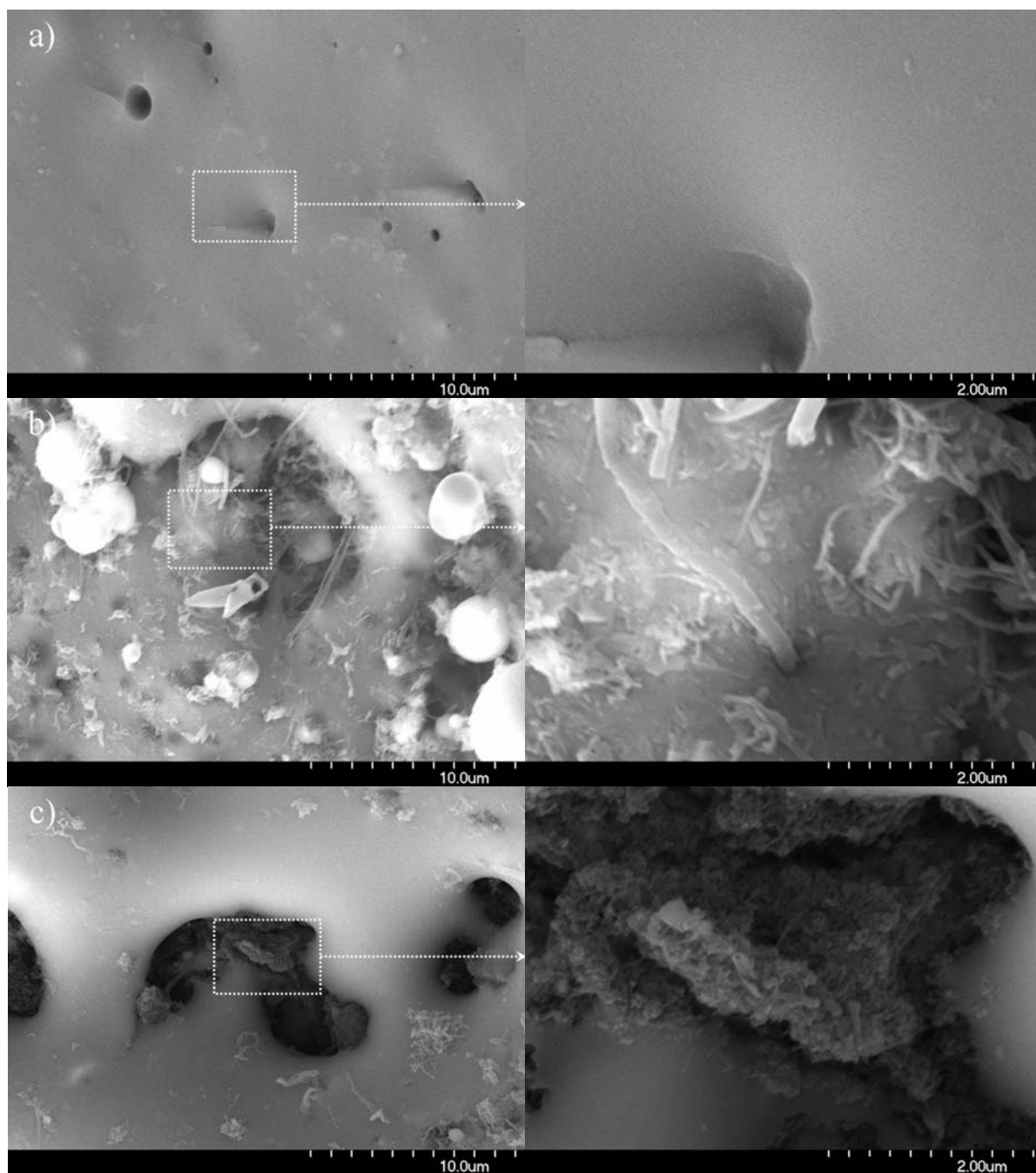


Figura 3-103. Imágenes obtenidas por FE-SEM de Vidrio-550°C-1h (a), V/NFC-550°C-1h (b) y V/NFC-SiO₂-550°C-1h (c).

En las imágenes correspondientes a los materiales compuestos de vidrio tratados a esta misma temperatura durante 3h (Figura 3-104) se observa que la porosidad ha aumentado. Así, el material no reforzado presenta algunos poros (a y b), mientras que estos son mucho más numerosos en el material reforzado con NFC recubierta de sílice

(Figura 3-104e y f). Sin embargo, el material reforzado con NFC sin recubrir se observa menor porosidad, pero la matriz vítrea no ha mojado correctamente la NFC (Figura 3-104c y d).

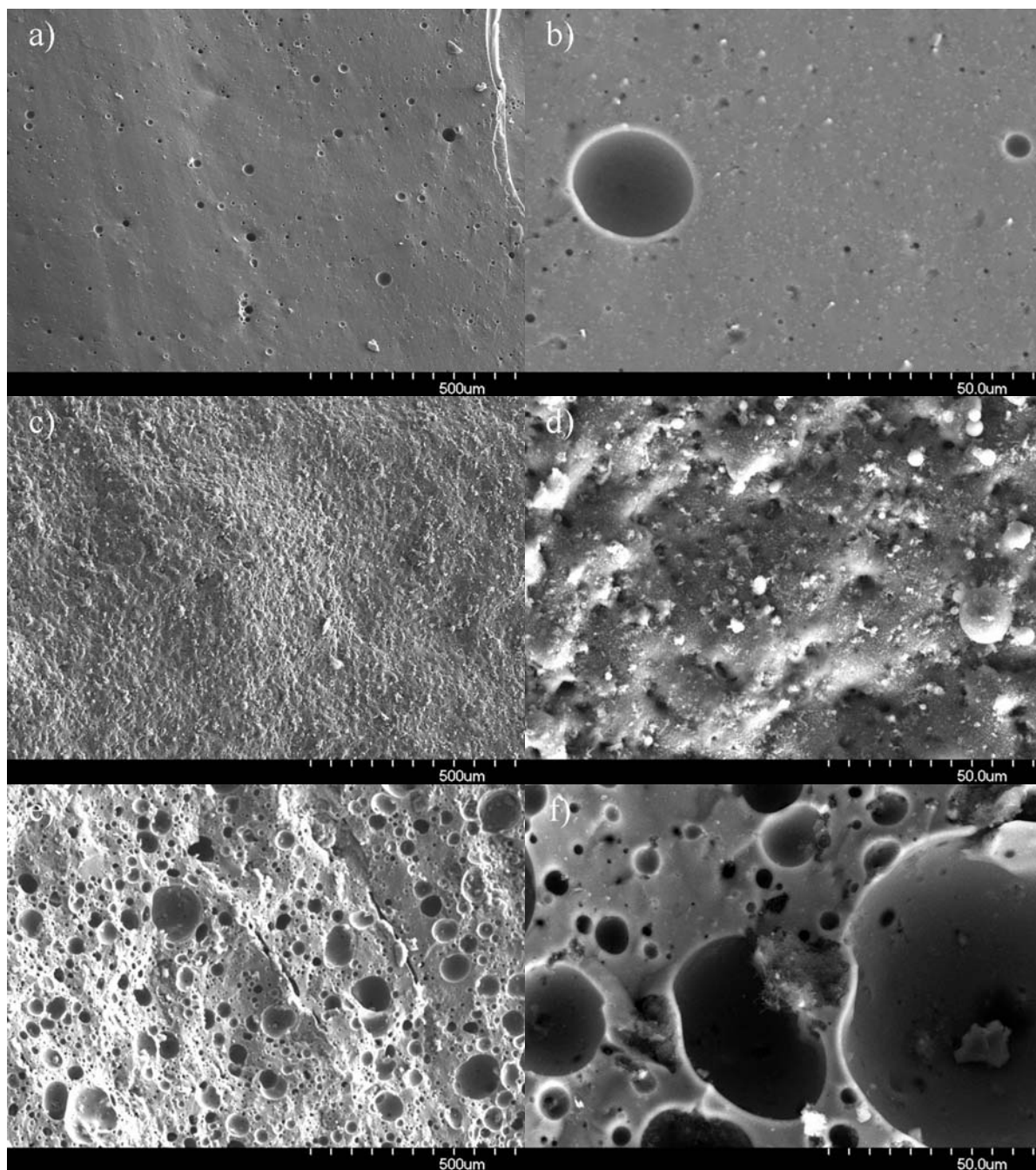


Figura 3-104. Imágenes obtenidas por FE-SEM de Vidrio-550°C-3h (a y b), V/NFC-550°C-3h (c y d) y V/NFC-SiO₂-550°C-3h (e y f).

A continuación, se muestran las imágenes obtenidas a más aumentos de estos mismos materiales compuestos (Figura 3-105).

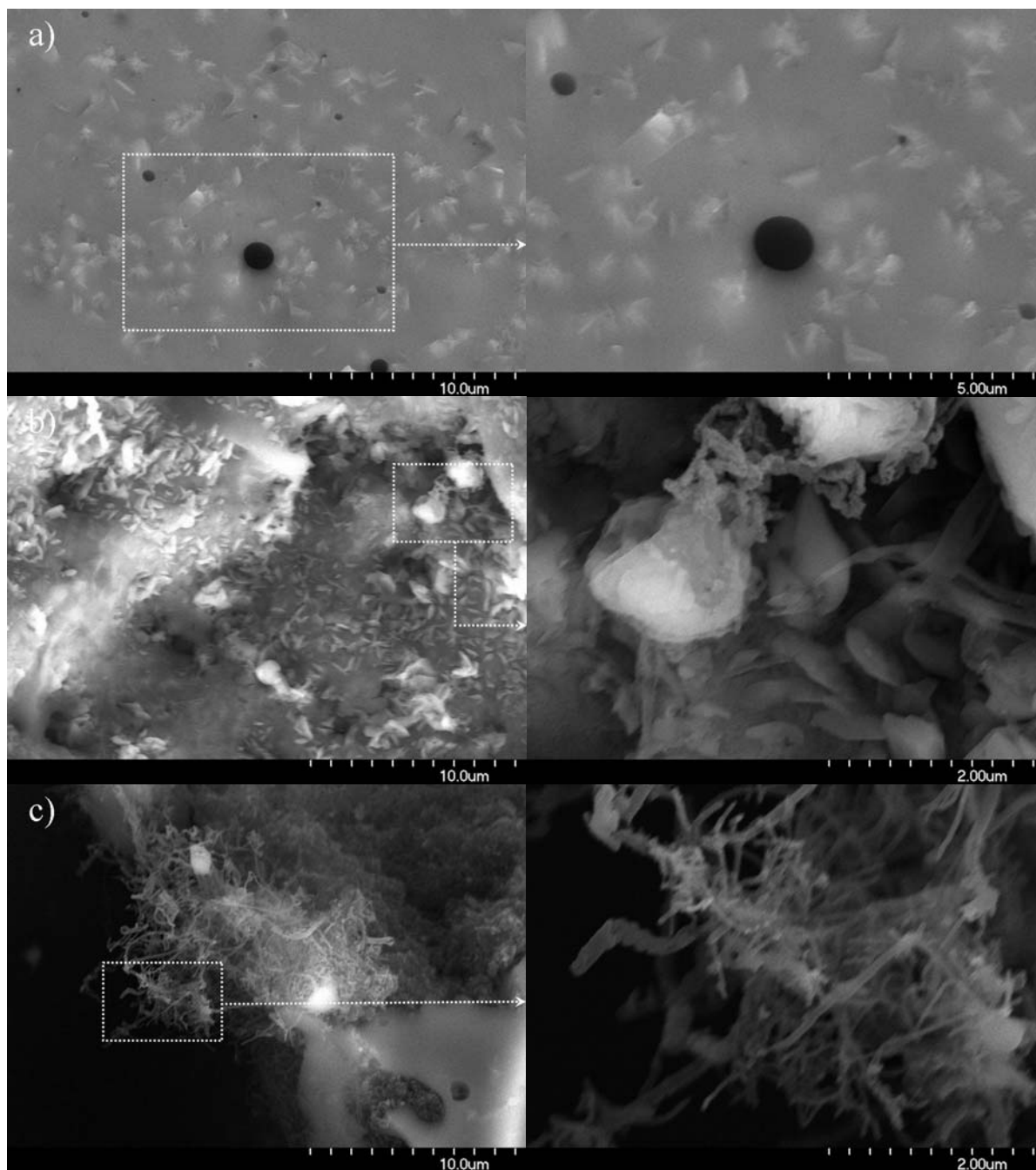


Figura 3-105. Imágenes obtenidas por FE-SEM de Vidrio-550°C-3h (a), V/NFC-550°C-3h (b) y V/NFC-SiO₂-550°C-3h (c).

En el material sin NFC (Figura 3-105a) se observan pequeños poros y lo que parecen pequeñas fases cristalinas. Para demostrar esto último sería necesario realizar un análisis por difracción de rayos-X, pero la determinación de estas posibles fases cristalinas se encuentra fuera de los objetivos de esta tesis. No obstante, la posibilidad de formación de fases cristalinas es probable y, de hecho, se observa más desarrollada en el material reforzado con NFC (Figura 3-105b). Esto último corroboraría los resultados obtenidos por Mazo y col. [99], quienes ya demostraron que la presencia de

NFC en un material compuesto de matriz vítrea disminuye la temperatura a la cual los primeros cristales comienzan a formarse. Por último, en las imágenes correspondientes a los materiales reforzados con NFC, tanto sin recubrir como recubierta de sílice (Figura 3-105b y c respectivamente), se observan signos evidentes de degradación de la misma.

A continuación se muestran las imágenes correspondientes a los materiales tratados a 600 °C durante 1h (Figura 3-106).

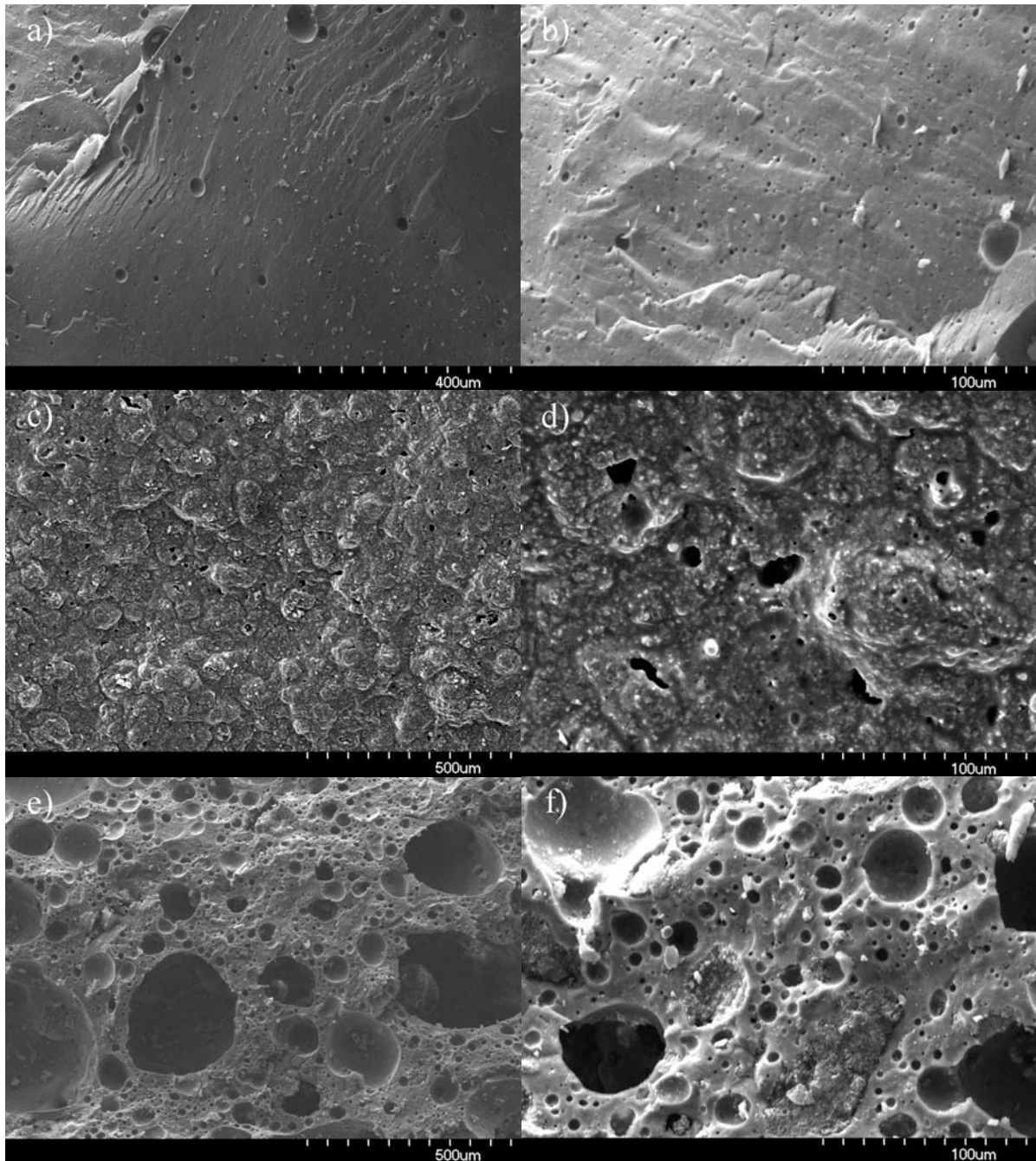


Figura 3-106. Imágenes obtenidas por FE-SEM de Vidrio-600°C-1h (a y b), V/NFC-600°C-1h (c y d) y V/NFC-SiO₂-600°C-1h (e y f).

En estas imágenes se observa que el vidrio se encuentra altamente densificado (Figura 3-106a y b). A su vez, el material reforzado con NFC sin recubrir presenta algunos poros, y se observa un correcto mojado del vidrio sobre la NFC (Figura 3-106c y d), ya que a esta temperatura se ha sobrepasado el punto de deformación (Figura 3-101). Sin embargo, los materiales compuestos reforzados con NFC recubierta de sílice presentan una porosidad muy elevada (Figura 3-106e y f).

Teniendo en cuenta que son los materiales reforzados con NFC los que presentan mayor porosidad se obtiene imágenes a mayor magnificación de estas muestras, para poder evaluar el estado de la NFC tras el tratamiento térmico. Estas imágenes se muestran a continuación, en la Figura 3-107.

En estas imágenes se observan algunos aglomerados de NFC que no han sido completamente recubiertos ni mojados por la matriz vítrea. Esto se puede explicar teniendo en cuenta que la degradación parcial de la NFC genera gases, los cuales impiden el correcto mojado de la NFC que no se ha degradado. Así, estos gases generan la elevada porosidad que ha sido observada en los materiales reforzados con NFC. Así se explica que la porosidad observada sea superior para el material reforzado con NFC recubierta de sílice, ya que esta sílice puede dificultar que los gases producidos por la degradación parcial de la NFC escapen, de manera que se genera porosidad interna. Esta degradación de la NFC es necesariamente parcial ya que se observan algunos nanofilamentos que conservan su morfología (Figura 3-107b, imagen inferior).

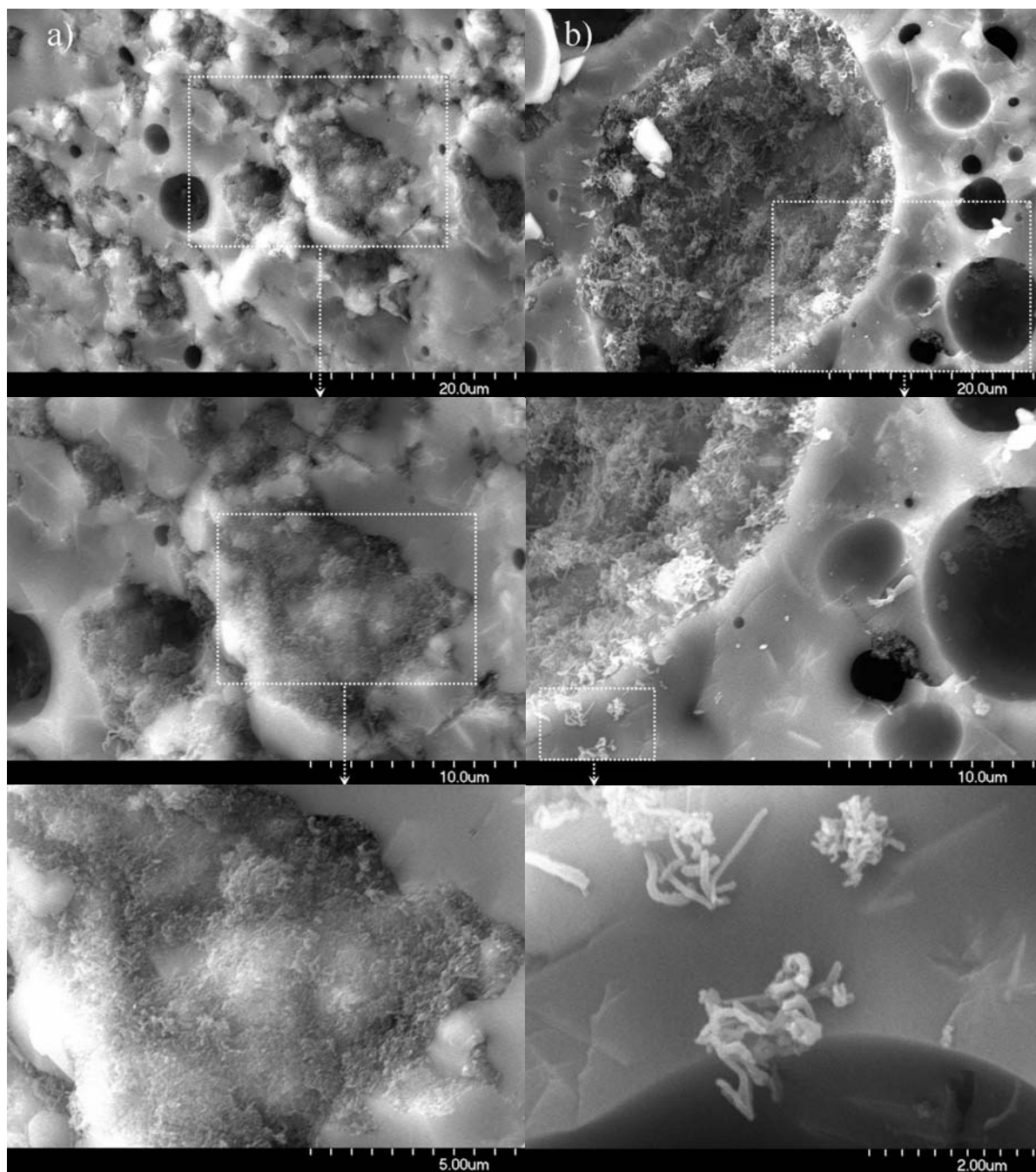


Figura 3-107. Imágenes obtenidas por FE-SEM de V/NFC-600°C-1h (a) y V/NFC-SiO₂-600°C-1h (b).

Teniendo en cuenta las observaciones realizadas, se puede afirmar que la porosidad observada se debe a la presencia de la NFC, ya que en los materiales que no llevan NFC incorporada la porosidad observada es muy poca. Además, esta porosidad se ha observado en mayor medida en los materiales que llevan incorporada NFC recubierta de sílice. Para poder analizar en profundidad esta porosidad se realizan las isothermas de adsorción-desorción de estos materiales.

3.7.3 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K

Las isotermas del vidrio sin reforzar se corresponden con un material no poroso a cualquier temperatura (Figura 3-108). Sin embargo, las de los materiales reforzados con NFC recuerdan a la isoterma tipo IV de la NFC original (Figura 3-108), pero con unos volúmenes adsorbidos muy bajos, como cabe esperar de unas mezclas con un 5% en NFC.

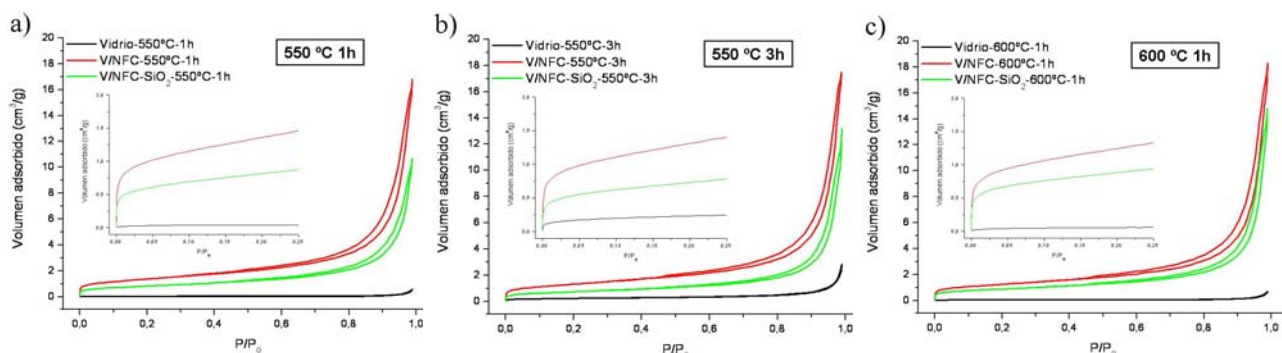


Figura 3-108. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de Vidrio, V/NFC y V/NFC-SiO₂ tras el tratamiento de 550 °C 1h (a), 550 °C 3h (b) o 600 °C 1h (c).

En la Figura 3-109 se muestran las distribuciones de tamaño de poro de estas muestras, incluyéndose la de la NFC original, la cual se multiplica por 0.05 para que se pueda observar.

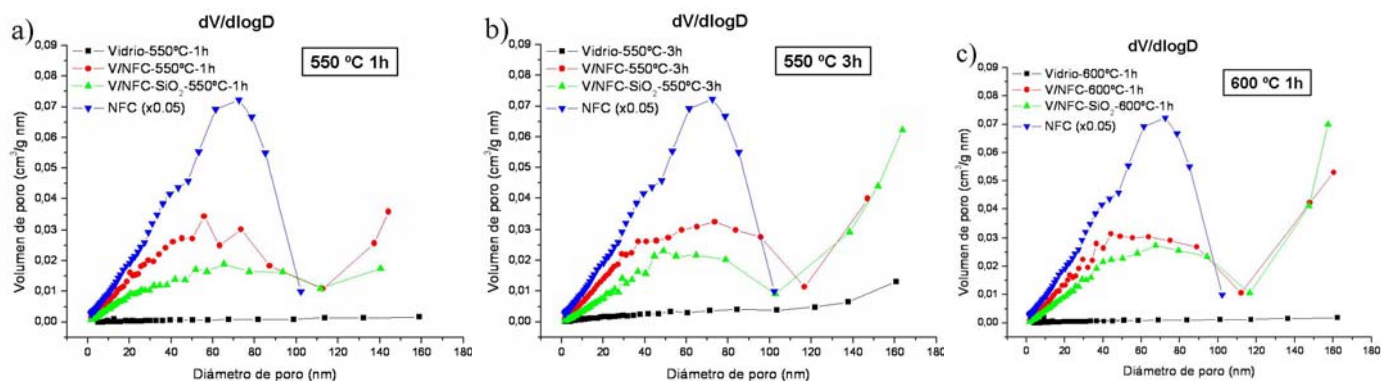


Figura 3-109. Distribuciones de tamaño de poro de Vidrio, V/NFC y V/NFC-SiO₂ tras el tratamiento de 550 °C 1h (a), 550 °C 3h (b) o 600 °C 1h (c).

Resulta llamativo que para que la distribución de tamaño de poro de la NFC se encuentre en una escala similar, ésta tenga que ser multiplicada por un factor que hace que se ajuste a su porcentaje en peso en la muestra. Esto indica que la porosidad observada es debida a la presencia de la NFC.

Sin embargo, en los materiales vítreos reforzados con NFC se observa que las curvas $dV/d\log D$ aumentan en mayor medida el volumen de poro a medida que se incrementa el diámetro de poro. Esto sugiere la formación de poros de mayor tamaño de los que se pueden detectar mediante esta técnica, esto es, microporos. Además, la existencia de los mismos ha sido observada por FE-SEM.

Para estudiar la posible relación entre la degradación parcial de la NFC y la formación de poros de mayor tamaño se realiza el análisis de carbono de estos materiales y se mide su densidad geométrica (ρ_{aparente}) y mediante la aplicación del principio de Arquímedes ($\rho_{\text{Arquímedes}}$).

3.7.4 Densidad y contenido en carbono

En la Tabla 3-25 muestran los valores de densidad y de carbono medidos en los diferentes materiales.

Tabla 3-25. Densidad aparente (ρ_{aparente}), de Arquímedes ($\rho_{\text{Arquímedes}}$) y porcentaje de carbono de los materiales de vidrio reforzados con NFC sin recubrir o recubierta a los diferentes tratamientos térmicos. Se incluye también el área BET (S_{BET})

Muestra	T ^a (°C)	t(h)	S _{BET} (m ² /g)	ρ_{aparente} (g/cm ³)	$\rho_{\text{Arquímedes}}$ (g/cm ³)	Carbono (%)
Vidrio	-	-				0.02
V/NFC	-	-				3.76
V/NFC-SiO ₂	-	-				2.98
Vidrio-550°C-1h	550	1	0.109	2.66	2.64	0.02
V/NFC	550	1	4.87	2.22	2.41	3.29 (-13%)
V/NFC-SiO ₂	550	1	2.93	1.94	2.03	1.82 (-39%)
Vidrio	550	3	0.789	2.66	2.60	0.02
V/NFC	550	3	4.69	2.17	2.24	3.32 (-12%)
V/NFC-SiO ₂	550	3	2.60	1.70	1.63	1.86 (-38%)
Vidrio	600	1	0.180	2.50	2.53	0.02
V/NFC	600	1	4.40	2.32	2.26	3.31 (-12%)
V/NFC-SiO ₂	600	1	3.09	1.12	1.16	2.14 (-28%)

A partir de los valores de esta tabla se confirma que la NFC es degradada en el proceso térmico. Además, resulta llamativo que esta degradación sea superior en la NFC recubierta de sílice, lo que confirma que la sílice ataca la NFC a elevada temperatura. Así, el hecho de que en este caso la NFC se degrade en mayor medida (mayor pérdida de carbono, Tabla 3-25) se debe a que en este caso hay un contacto más íntimo NFC-sílice.

3.7.5 Conclusiones parciales

No se ha conseguido preparar un material denso de matriz vítrea reforzado con NFC, ya que los gases generados en la degradación de la NFC han generado mucha porosidad interna.

Se ha confirmado que la sílice ataca la estructura grafitica de la NFC a elevada temperatura. Así, no se ha conseguido la protección frente a la oxidación deseada. El hecho de que la NFC recubierta de sílice se degrade en mayor medida se debe a que en este caso existe un contacto más íntimo entre al NFC y la sílice.

4 Conclusiones

4 Conclusiones

Respecto a los recubrimientos con agentes de acoplamiento de tipo silano, se ha podido determinar la cantidad de silano incorporado sobre la superficie de la NFC, observándose que, en las mismas condiciones, el MPS se incorpora hasta tres veces más que el VTS. Además, se ha podido determinar la orientación relativa de cada silano respecto a la superficie de la NFC en función de la cantidad incorporada. Así, se ha observado que ambos silanos se orientan de forma paralela a la superficie de la NFC si la incorporación es baja mientras que si la incorporación es elevada las nuevas moléculas de silano se orientan de forma perpendicular a la superficie de la NFC, esto es, con su grupo no hidrolizable orientado hacia el exterior, disponible para reaccionar con la matriz polimérica.

Se ha desarrollado una metodología para eliminar el silano fisisorbido de la superficie, lo que tiene especial relevancia debido al efecto negativo que puede tener el silano fisisorbido en la interfase NFC-matriz. Se ha observado que la eliminación del silano fisisorbido es más eficaz en etanol que en agua y siempre a tiempos cortos, ya que a tiempos elevados se reincorpora el silano fisisorbido, pasando a ser quimisorbido.

Se han preparado los materiales compuestos correspondientes de resina de poliéster, obteniéndose un procesado en el cual la dispersión de la NFC es correcta (8000 rpm). Se ha demostrado la posibilidad de medir el grado de dispersión mediante espectroscopía Raman, lo que además ha permitido inspeccionar un área de la muestra superior a la que se analiza con las técnicas microscópicas habituales. Se ha podido relacionar el grado de dispersión con las propiedades mecánicas del material final y con su comportamiento frente a la llama.

El recubrimiento que mejores resultados ha dado en los materiales compuestos de resina de poliéster insaturado es el de VTS quimisorbido. Este mismo recubrimiento es el que mejores resultados ha dado también en los materiales compuestos de resina estervínlica, lo que indica que el mecanismo de refuerzo principal en la interfase se ajusta con la teoría del enlace químico.

Respecto a los recubrimientos con sílice a partir de TEOS, se ha observado que el recubrimiento obtenido es más efectivo si se trabaja con baja relación $H_2O/TEOS$ y

que la protección alcanzada es superior si se aumenta la temperatura de pirólisis a la que se consolida dicho recubrimiento. Se ha observado la tendencia de la sílice ha condensar consigo misma en vez de hacerlo con los grupos oxigenados de la superficie de la NFC, lo que dificulta enormemente la consecución de dicho recubrimiento.

Se ha demostrado que la sílice, a elevada temperatura ataca la estructura de la NFC. Así, se representa en la siguiente figura la temperatura máxima de degradación observada frente a la cantidad de sílice incorporada en los diferentes recubrimientos, todos ellos pirolizados a 1100 °C (Figura 4.1).

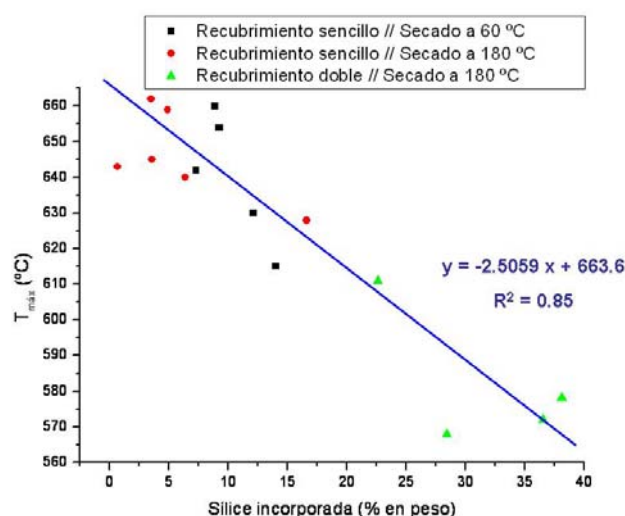


Figura 4-1. Temperatura de degradación máxima ($T_{máx}$) en función de la cantidad de sílice incorporada para los diferentes recubrimientos de sílice obtenidos. En todos los casos de ha pirolizado a 1100 °C.

En esta figura se observa que a medida que se incorpora más sílice, la $T_{máx}$ disminuye. Se deduce a partir del ajuste lineal que el máximo valor de $T_{máx}$ que se puede alcanzar se encuentra alrededor de 660 °C, unos 70 °C por encima del valor que presenta la NFC original. Este valor ha sido alcanzado al recubrir la NFC empleando baja relación $H_2O/TEOS$, condiciones en las que la incorporación de sílice es baja.

El hecho de que la sílice, a elevada temperatura ataque la estructura de la NFC, y sin embargo se pueda conseguir cierta protección frente a la oxidación se debe a que si la cantidad de sílice incorporada es pequeña, se pueden degradar selectivamente las zonas más ricas en defectos. Así, permanecen las estructuras de la NFC que más resistentes son a la oxidación.

El hecho de que la sílice ataque la estructura de la NFC a elevada temperatura explica que los materiales compuestos de matriz vítrea obtenidos muestren una elevada porosidad interna, fruto de los gases procedentes de la degradación de la NFC. Así, se observa que esta degradación es más severa, y por lo tanto también es superior la porosidad generada, en los materiales preparados con NFC recubierta de sílice, ya que en este caso hay un contacto más íntimo entre la NFC y la sílice, lo que favorece la degradación de la estructura de la NFC.

5 Bibliografía

5 Bibliografía

- [1] T. V. Hugues, C. R. Chambers. Manufacture of carbon filaments. US Patent 405480, 1889.
- [2] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich. About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbene monoxide on iron substrate. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 1952; 26: 88-95.
- [3] W. R. Davis, R. J. Slawson, G. R. Rigby. An unusual form of carbon. *Nature* 1953; 171(4356): 756-7.
- [4] M. Hillert, N. Z. Lang. The structure of graphite filaments. *Kristallographie* 1958; 111(1-6): 24-34.
- [5] T. Koyama. Formation of carbon fibers from benzene. *Carbon* 1972; 10(6): 757-8.
- [6] R. T. K. Baker, M. A. Barber, F. S. Feates, P. S. Harris, R. J. White. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. *Journal of Catalysis* 1972; 26(1): 51-62.
- [7] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth*. 1976; 32(3): 335-49.
- [8] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, F. Derbyshire. Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters* 1999; 315(1-2): 25-30.
- [9] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985; 318(6043): 162-3.
- [10] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991; 354(6348): 56-8.
- [11] S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 1993; 363(6430): 603-5.
- [12] M. Moniruzzaman, K. Y. Winey. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules* 2006; 39(16): 5194-205.
- [13] G. Marbán, C. Ania. Otra clasificación de materiales carbonosos. *Boletín del Grupo Español del Carbón* 2008; 9: 2-16.
- [14] A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials* 2007; 6(3): 183-91.
- [15] P. Avouris. Carbon nanotube electronics. *Chemical Physics* 2001; 281 (2-3): 429-45.
- [16] P. Moodley, J. Loos, J. W. Niemantsverdriet, P. C. Thüne. Is there a correlation between catalyst particle size and CNT diameter? *Carbon* 2009; 47(8): 2002-13.
- [17] I. Kang, Y. Y. Heung, J. H. Kim, J. W. Lee, R. Gollapudi, S. Subramaniam, S. Narasimharevara, D. Hurd, G. R. Kirikera, V. Shanov, M. J. Schulz, D. Shi, J. Boerio, S. Mall, M. Ruggles-Wren. Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. *Composites B* 2006; 37(6): 382-94.
- [18] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. Ed. Springer-Verlag. 2001.
- [19] M. Endo, Y. A. Kim, T. Takeda, S. H. Hong, T. Matusita, T. Hayashi, M. S. Dresselhaus. Structural characterization of carbon nanofibers obtained by hydrocarbon pyrolysis. *Carbon* 2001; 39(13): 2003-10.
- [20] A. Hirsch. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie International Ed.* 2002; 41(11): 1853-9.

- [21] Germán Morales Antigüedad. Procesado y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con nanofibras de carbono para aplicaciones tecnológicas. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 2008.
- [22] C. J. C. Yates, R. T. K. Baker. US Patent 4565683. 1986.
- [23] G. P. Hammer. US Patent 3816609. 1974.
- [24] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. H. Colbert, R. E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters* 1995; 243(1-2): 49-54.
- [25] R. T. K. Baker. *Physics and chemistry of carbon*. Vol. 14. P. Walker, P. Thrower (Eds.) Dekker, New York, USA, 1978; 83-165.
- [26] G. G. Tibbetts. Why are carbon filaments tubular? *Journal of Crystal Growth* 1984; 66(3): 632-8.
- [27] G. G. Tibbetts. Lengths of carbon fibers grown from iron catalyst particles in natural gas. *Journal of Crystal Growth* 1985; 73(3): 431-8.
- [28] G. G. Tibbetts, M. G. Devour, E. J. Rodda. An adsorption-diffusion isotherm and its application on the growth of carbon filaments on iron catalyst particles. *Carbon* 1987; 25(3): 367-75.
- [29] H. G. Tennent. Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same. Hyperion Catalyst International, Inc., US patent no. 4663230, 1987.
- [30] R. T. K. Baker. Catalytic growth of carbon filaments. *Carbon* 1989; 27(3): 315-23.
- [31] G. G. Tibbetts. Vapor grown carbon fibers: status and prospects. *Carbon* 1989; 27(5): 745-7.
- [32] Z. B. He, J. L. Maurice, C. S. Lee, A. Gohier, D. Pribat, P. Legagneux, C. S. Cojocar. Etchant-induced shaping of nanoparticle catalysts during chemical vapour growth of carbon nanofibers. *Carbon* 2011; 49(2): 435-44.
- [33] T. Masuda, S. R. Mukai, K. Hashimoto. The liquid pulse injection technique: A new method to obtain long vapor grown carbon fibers at high growth rates. *Carbon* 1993; 31(5): 783-7.
- [34] M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj. A review of vapour grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon* 2009; 47(1): 2-22.
- [35] L. M. Sherman. Carbon nanotubes Lots of potencial-if the price is right. *Plastics Technology* 2007, 53(7): 68-73.
- [36] www.timesnano.com
- [37] F. W. J. van Hattum, C. A. Bernardo, J. C. Finegan, G. G. Tibbetts, R. L. Alig, M. L. Lake. Study of the thermomechanical properties of carbon fiber-polypropylene composites. *Polymer Composites* 1999; 20(5): 683-8.
- [38] H. Zhang, Z. Zhang. Impact behaviour of polypropylene filled with multi-walled carbon nanotubes. *European Polymer Journal* 2007; 43(8): 3197-207.
- [39] G. G. Tibbetts, J. J. McHugh. Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber composites with thermoplastic matrices. *Journal of Materials Research* 1999; 14(7): 2871-80.
- [40] O. S. Carneiro, J. A. Covas, C. A. Bernardo, G. Caldeira, F. W. J. van Hattum, J. M. Ting, R. L. Alig, M. L. Lake. Production and assessment of polycarbonate composites reinforced with vapour-grown carbon fibres. *Composites Science and Technology* 1998; 58(3-4): 401-7.
- [41] B. Hornbostel, P. Pötschke, J. Kotz, S. Roth. Mechanical properties of triple composites of polycarbonate single-walled carbon nanotubes and carbon fibres. *Physica E* 2008; 40(7): 2434-9.

- [42] D. Shi, J. Lian, P. He, L. M. Wang, F. Xiao, L. Yang, M. J. Schulz, D. B. Mast. Plasma coating of carbon nanofibers for enhanced dispersion and interfacial bonding in polymer composites. *Applied Physics Letters* 2003; 83(25): 5304-6.
- [43] J. M. Yuan, Z. F. Fan, X. H. Chen, X. H. Chen, Z. J. Wu, L. P. He. Preparation of polystyrene–multiwalled carbon nanotube composites with individual-dispersed nanotubes and strong interfacial adhesion. *Polymer* 2009; 50(14): 3285-91.
- [44] H. S. Kim, B. H. Park, J. S. Yoon, H. J. Jin. Nylon 610/functionalized multiwalled carbon nanotubes composites by in situ interfacial polymerization. *Materials Letters* 2007; 61(11-12): 2251-4.
- [45] L. R. Xu, V. Bhamidipati, W. H. Zhong, J. Li, C. M. Lukehart, E. Lara-Curzio, K. C. Liu, M. J. Lance. Mechanical property characterization of a polymeric nanocomposite reinforced by graphitic nanofibers with reactive linkers. *Journal of Composite Materials* 2004; 38(18): 1563-82.
- [46] A. Hernández-Pérez, F. Avilés, A. May-Pat, A. Valadez-González, J. P. Herrera-Franco, P. Bartolo-Pérez. Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes. *Composites Science and Technology* 2008; 68(6): 1422-31.
- [47] A. Battisti, A. A. Skordos, I. K. Partridge. Percolation threshold of carbon nanotubes filled unsaturated polyesters. *Composites Science and Technology* 2010; 70(4): 633-7.
- [48] R. Sadeghian, S. Gangireddi, B. Minaie, K. T. Hsiao. Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance. *Composites: Part A* 2006; 37(10): 1787-95.
- [49] A. T. Seyhan, F. H. Gojani, M. Tanoglu, K. Schulte. Critical aspects related to processing of carbon nanotube/unsaturated thermoset polyester nanocomposites. *European Polymer Journal* 2007; 43(2): 374-9.
- [50] G. Morales, M. I. Barrena, J. M. Gómez de Salazar, C. Merino, D. Rodríguez. Conductive CNF-reinforced hybrid composites by injection moulding. *Composite Structures* 2010; 92(6): 1416-22.
- [51] J. Vera-Agulló, A. Glória-Pereira, H. Varela-Rizo, J. L. González, I. Martín-Gullón. Comparative study of the dispersion and functional properties of multiwall carbon nanotubes and helical-ribbon carbon nanofibers in polyester nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2009; 69(10): 1521-32.
- [52] C. Merino, G. Ruiz, P. Soto, A. Melgar, I. Gobernado, N. Villarreal, J. M. Gómez de Salazar. Desarrollo de nanofibras de carbono. Parte 2: Posibles aplicaciones y acciones futuras. *The International Conference on Carbon (Oviedo, España, 2003)*.
- [53] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer. Carbon nanotubes-The route toward applications. *Science* 2002; 297(5582): 787-92.
- [54] P. S. Fernández, E. B. Castro, S. G. Real, M. E. Martins. Electrochemical behaviour of single walled carbon nanotubes - Hydrogen storage and hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34(19): 8115-26.
- [55] H. Zhu, X. Li, L. Ci, C. Xu, D. Wu, Z. Mao. Hydrogen storage in heat-treated carbon nanofibers prepared by the vertical floating catalyst method. *Materials Chemistry and Physics* 2003; 78(3): 670-5.
- [56] A. C. Dillon, M. J. Heben. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. *Applied Physics A* 2001; 72(2): 133-42.
- [57] V. Vamvakaki, N. A. Chaniotakis. Carbon nanostructures as transducers in biosensors. *Sensors and Actuators B* 2007; 126(1): 193-7.
- [58] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A* 2003; 253(2): 337-58.

- [59] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today* 2010; 50(1-2): 2-7.
- [60] P. A. Tran, L. Zhang, T. J. Webster. Carbon nanofibers and carbon nanotubes in regenerative medicine. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2009; 61(12): 1097–114.
- [61] T. A. Hilder, J. M. Hill. Carbon nanotubes as drug delivery nanocapsules. *Current Applied Physics* 2008; 8(3-4): 258–61.
- [62] Carbon nanotubes-Polymer composites. Ed. In Tech, ISBN: 978-953-307-498-6, Rikeja, Croacia, 2011.
- [63] Xavier Ramis Juan. Estudio de la eficiencia de sistemas químicos de iniciación del curado de resinas de poliéster insaturado. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, España, 1993.
- [64] A. Miravete. Materiales compuestos. Ed. A. Miravete. Zaragoza, España, 2000.
- [65] M. Biron. Thermosets and Composites: Technical information for plastics users. Ed. Elsevier Advanced Technology. Oxford, UK, 2004.
- [66] W. D. Callister. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Ed. Reverté. Barcelona, España, 1996.
- [67] José Vera Agulló. Nanofilamentos de carbono, sus tratamientos superficiales y su aplicación en materiales compuestos de matriz polimérica. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, España, 2008.
- [68] X. L. Xie, Y. W. Mai, X. P. Zhou. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering R* 2005; 49(4):89-112.
- [69] S. G. Advani, Z. Fan. Dispersion, Bonding and Orientation of Carbon Nanotubes in Polymer Matrices. Processing and Properties of Nanocomposites. Ed. World Scientific Publishing, New Jersey, USA, 2007.
- [70] J. A. Mapkar, G. Iyer, M. R. Coleman. Functionalization of carbon nanofibers with elastomeric block copolymer using carbodiimide chemistry. *Applied Surface Science* 2009; 255(9): 4806-13.
- [71] G. A. Jimenez, S. C. Jana. Oxidized carbon nanofiber/polymer composites prepared by chaotic mixing. *Carbon* 2007; 45(10): 2079-91.
- [72] D. H. Wang, S. Sihn, A. K. Roy, J. B. Baek, L. S. Tan. Nanocomposites based on vapor-grown carbon nanofibers and an epoxy: functionalization, preparation and characterization. *European Polymer Journal* 2010; 64(7): 1404-16.
- [73] L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* 2006; 128-130: 37-46.
- [74] R. Andrews, D. Jacques, D. Quian, T. Rantell. Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application. *Accounts of Chemical Research* 2002; 35(12): 1008-17.
- [75] R. Andrews, J. Anthony, R. G. Bergosh, C. Landis, M. S. Meier, T. Rantell. In 2002 TMS Fall Meeting. Indianapolis, Indiana, USA, 2001.
- [76] G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong, B. P. Rice. A review of the fabrication and properties of vapor grown-carbon nanofiber/polymer composites. *Composites Science and Technology* 2007; 67(7-8): 1709-18.
- [77] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing. *Macromolecular Materials and Engineering* 2002; 287(6): 395-403.

- [78] C. A. Mitchell, J. L. Bahr, S. Arepalli, J. M. Tour, R. Krishnamoorti. Dispersion and functionalized carbon nanotubes in polystyrene. *Macromolecules* 2002; 35(23): 8825-30.
- [79] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle. Ultra-low percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer* 2003; 44(19): 5893-9.
- [80] P. Pötschke, S. M. Dudkin, I. Alig. Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer* 2003; 44(17): 5023-30.
- [81] C. Palencia, M. A. Mazo, A. Nistal, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo. Processing and properties of carbon nanofibers reinforced epoxy powder composites. *Journal of Nanoparticle Research* 2011; 13(11): 6021-34.
- [82] M. P. Groover. *Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems*. 4th ed. Ed. John Wiley and sons. New Jersey, USA, 2010.
- [83] A. L. Martínez-Hernandez, C. Velasco-Santos, V. M. Castaño. Carbon nanotubes composites: processing, grafting and mechanical and thermal properties. *Current Nanoscience* 2010; 6(1): 12-39.
- [84] P. C. Ma, J. K. Kim, B. Z. Tang. Effects of silane functionalization in the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2007; 67(14): 2965-72.
- [85] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, J. R. Youn. Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. *Carbon* 2006; 44(10): 1898-905.
- [86] A. Allaoui, S. V. Hoa, M. D. Pugh. The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofiber/epoxy composites. *Composites Science and Technology* 2008; 68(2): 410-6.
- [87] A. T. Seyhan, F. H. Gojny, M. Tanoglu, K. Schulte. Critical aspects related to processing of carbon nanotube/unsaturated thermoset polyester nanocomposites. *European Polymer Journal* 2007; 43(2): 374-9.
- [88] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology* 2004; 64(15): 2363-71.
- [89] J. Cho, A. R. Boccaccini, M. S. P. Shaffer. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. *Journal of Materials Science* 2009; 44(8): 1934-51.
- [90] B. T. T. Chu, G. Tobias, C. G. Salzmänn, B. Ballesteros, N. Grobert, R. I. Todd, M. L. H. Green. Fabrication of carbon-nanotube-reinforced glass-ceramic nanocomposites by ultrasonic in situ sol-gel processing. *Journal of Materials Chemistry* 2008; 18(44): 5344-9.
- [91] B. J. C. Thomas, M. S. P. Shaffer, A. R. Boccaccini. Sol-gel route to carbon nanotube borosilicate glass composites. *Composites: Part A* 2009; 40(6-7): 837-45.
- [92] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo. Fabrication and thermal property of carbon nanotube/SiO₂ composites. *Journal of Materials Science Letters* 2003; 22(14): 1019-21.
- [93] A. R. Boccaccini, D. R. Acevedo, G. Brusatin, P. Colombo. Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes. *Journal of the European Ceramic Society* 2005; 25(9): 1515-23.
- [94] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marlière, F. Chastel, A. Rousset. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. *Acta Materialia* 2000; 48(14): 3803-12.
- [95] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo. Fabrication and mechanical properties of SiO₂ matrix composites reinforced by carbon nanotube. *Materials Science and Engineering: A* 2003; 357(1-2): 392-6.

- [96] A. Peigney, C. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset. Carbon nanotubes-Fe-alumina nanocomposites. Part I: influence of the Fe content in the synthesis of powders. *Journal of the European Ceramic Society* 1998; 18(14): 1995-2005.
- [97] A. Peigney, C. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset. Carbon nanotubes-Fe-alumina nanocomposites. Part II: microstructure and mechanical properties of the hot-pressed composites. *Journal of the European Ceramic Society* 1998; 18(14): 2005-13.
- [98] H. B. Du, Y. L. Li, F. Q. Zu, D. Su, F. Hou. One-step fabrication of ceramic and carbon nanotube (CNT) composites by “in situ growth of CNTs”. *Journal of the American Ceramic Society* 2010; 93(5): 1290-6.
- [99] M. A. Mazo, C. Palencia, A. Nistal, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo. Microstructure of low temperature processed CNFs/glass nanocomposites. *Journal of Materials Science* 2012. 47(13): 5169-80.
- [100] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo. Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO₂ matrix composites. *Ceramics International* 2004; 30(1): 63-7.
- [101] A. R. Boccaccini, I. Zhitomirsky. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramic processing. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2002; 6(3): 251-60.
- [102] R. S. Dobedoe, G. D. West, M. H. Lewis. Spark plasma sintering of ceramics: understanding temperature distribution enables more realistic comparison with conventional processing. *Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics* 2005; 104(3): 110-6.
- [103] M. A. Mazo, C. Palencia, A. Nistal, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo. Dense bulk Silicon oxycarbide glasses obtained by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society* 2012; In press. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.033.
- [104] Y. A. Kim, T. Matusita, T. Hayashi, M. Endo, M. S. Dresselhaus. Topological changes of vapor grown carbon fibers during heat treatment. *Carbon* 2001; 39(11): 1747-52.
- [105] M. R. Smith, S. W. Hedges, R. LaCount, D. Kern, N. Shah, G. P. Huffman, B. Bockrath. Selective oxidation of single-walled carbon nanotubes using carbon dioxide. *Carbon* 2003; 41(6):1221-30.
- [106] W. K. Choi, S. G. Park, H. Takahashi, T. H. Cho. Purification of carbon nanofibers with hydrogen peroxide. *Synthetic Metals* 2003; 139(1): 39-42.
- [107] J. F. Colomer, P. Piedigrosso, A. Fonseca, J. B. Nagy. Different purification methods of carbon nanotubes produced by catalytic synthesis. *Synthetic Metals* 1999; 103(1-3): 2482-3.
- [108] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B* 2001; 105(6): 1157-61.
- [109] P. X. Hou, C. Liu, H. M. Cheng. Purification of nanotubes. *Carbon* 2008; 46(15): 2003-25.
- [110] J. L. Zimmerman, R. K. Bradley, C. B. Huffman, R. H. Hauge, J. L. Margrave. Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes. *Chemistry of Materials* 2000; 12(5): 1361-6.
- [111] P. V. Lakshminarayanan, H. Toghiani, C. U. Pittman. Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon* 2004; 42(12-13): 2433-42.
- [112] D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos. Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes. *Carbon* 2002; 40(7): 985-8.
- [113] S. Bandow, . M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. . Smalley, P. C. Eklund. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration. *Journal of Physical Chemistry B* 1997; 101(44): 8839-42.

- [114] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical Physics Letters* 1998; 282(5-6): 429-34.
- [115] G. S. Duesberg, M. Burghard, J. Muster, G. Philipp. Separation of carbon nanotubes by size exclusion chromatography. *Chemical Communications* 1998; 3(3): 435-6.
- [116] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth. Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes. *Applied Physics A* 1998; 67(1): 117-9.
- [117] G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong, B. P. Rice. A review of the fabrication and properties of vapour-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Composites Science and Technology* 2007; 67(7-8): 1709-18.
- [118] M. Weisenberg, I. Martín-Gullón, J. Vera-Agulló, H. Varela-Rizo, C. Merino, R. Andrews, D. Qian, T. Rantell. The effect of graphitization temperature on the structure of helical-ribbon carbon nanofibers. *Carbon* 2009; 47(9): 2211-8.
- [119] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E. C. Dickey. Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures. *Carbon* 2001; 39(11): 1681-7.
- [120] R. Orináková, A. Orinák. Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage. *Fuel* 2011; 90(11): 3123-40.
- [121] Alejandro Anson Casaos. Nanotubos de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, España, 2005.
- [122] S. W. Kim, T. Kim, Y. S. Kim, H. S. Choi, H. J. Lim, S. J. Yang, C. R. Park. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon* 2012; 50(1): 3-33.
- [123] M. J. O'Connel, P. Boul, M. L. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chemical Physics Letters* 2001; 342(3-4): 265-71.
- [124] S. Niyogy, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research* 2002; 35(12): 11005-13.
- [125] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. S. Wong. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials* 2005; 17(1): 17-29.
- [126] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch. Organic functionalization of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* 2002; 124(5): 760-1.
- [127] C. Palencia, F. Rubio, C. Merino, J. Rubio, J. L. Oteo. Study of the silanization process in CNFs: time, temperature, silane type and concentration influence. *Journal of Nano Research* 2008; 4: 33-43.
- [128] W. P. Hoffman, H. T. Phan, A. Groszek. The deposition of silica on carbon as a model system for oxidation protection coatings. *Carbon* 1995; 33(4): 509-524.
- [129] L. M. Manocha, S. Manocha, K. B. Patel, P. Glogar. Oxidation behaviour of carbon/carbon composites impregnated with silica and silicon oxycarbide. *Carbon* 2000; 38(10): 1481-91.
- [130] W. P. Hoffman. The importance of active surface area in the heterogeneous reactions of carbon. *Carbon* 1991; 29(6): 769-76.
- [131] T. J. Clark, E. R. Prack, M. I. Haider, L. C. Sawyer. Oxidation of SiC ceramic fiber. *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 1987; 8(7-8): 717-31.
- [132] W. Lu, D. D. L. Chung. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation. *Carbon* 2002; 40(8): 1249-54.

- [133] Y. Deslandes, F. N. Sabir. Inhibition of oxidation of carbon fibres by sol-gel coatings. *Journal of Materials Science Letters* 1990; 9(2): 200-2.
- [134] R. Chen, X. Li. A study of silica coatings on the surface of carbon or graphite fiber and the interface in a carbon/magnesium composite. *Composites Science and Technology* 1993; 49(4): 357-362.
- [135] Y. Q. Wang, B. L. Zhou, Z. M. Wang. Oxidation protection of carbon fibers by coatings. *Carbon* 1995; 33(4): 427-33.
- [136] L. M. Manocha, S. Manocha, K. B. Patel, P. Glogar. Oxidation behaviour of carbon/carbon composites impregnated with silica and silicon oxycarbide. *Carbon* 2000; 38(10): 1481-91.
- [138] T. Seeger, Th. Köhler, Th. Frauenheim, N. Grobert, M. Rühle, M. Terrones, G. Seifert. *Chemical Communications* 2002; (1): 34-5.
- [139] B. H. Kim, C. H. Kim, K. S. Yang, K. Y. Kim, Y. J. Lee. SiC/SiO₂ coating for improving the oxidation resistive property of carbon nanofiber. *Applied Surface Science* 2010; 257(5): 1607-11.
- [140] H. Hatta, T. Aoki, Y. Kogo, T. Yarii. High-temperature oxidation behaviour of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon matrix composites. *Composites: Part A* 1999; 30(4): 515-20.
- [141] C. Friedrich, R. Gadow, M. Speicher. Protective multilayer coatings for carbon-carbon composites. *Surface and Coatings Technology* 2002; 151-152: 405-11.
- [142] Y. Morisada, Y. Miyamoto. SiC-coated carbon nanotubes and their application as reinforcements for cemented carbides. *Materials Science and Engineering A* 2004; 381(1-2): 57-61.
- [143] N. I. Baklanova, T. M. Zima, A. I. Boronin, S. V. Kosheev, A. T. Titov, N. V. Isaeva, D. V. Grashchenkov, S. S. Solntsev. Protective ceramic multilayer coatings for carbon fibers. *Surface and Coatings Technology* 2006; 201(6): 2313-9.
- [144] R. Gadiou, S. Serverin, P. Gibot, C. Vix-Guterl. The synthesis of SiC TiC protective coatings for carbon fibers by the reactive replica process. *Journal of the European Ceramic Society* 2008; 28(11): 2265-74.
- [145] M. Harris, T. Chaudhary, L. Drzal, R. M. Laine. Silicon oxycarbide coatings on graphite fibers: chemistry, processing, and oxidation resistance. *Materials Science and Engineering A* 1995; 195: 223-36.
- [146] O. Haibo, L. Hejun, Q. Lehua, L. Zhengjia, W. Jian, W. Jianfen. Synthesis of a silicon carbide coating on carbon fibers by deposition of a layer of pyrolytic carbon and reacting it with silicon monoxide. *Carbon* 2008; 46(10): 1339-44.
- [147] S. Sakka, K. Kamiya. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1982; 48(1): 31-46.
- [148] M. Guglielmi. Glass: sol-gel coatings. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Ed. K. H. J. Buschov. Elsevier Science Ltd. 2001. pp. 3575-9.
- [149] L. M. Manocha, S. M. Manocha. Studies on solution-derived ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites. *Carbon* 1995; 33(4): 435-40.
- [150] Y. Yang, S. Qiu, W. Cui, Q. Zhao, X. Cheng, R. K. Y. Li, X. Xie, Y. M. Mai. A facile method to fabricate silica-coated carbon nanotubes and silica nanotubes from carbon nanotubes templates. *Journal of Materials Science* 2009; 44(17): 4539-45.
- [151] Y. Yang, X. Xie, J. Wu, Z. Yang, X. Wang, Y. W. Mai. Multiwalled carbon nanotubes functionalized by hyperbranched poly(urea-urethane)s by a one-pot polycondensation. *Macromolecular Rapid Communications* 2006; 27(19): 1695-701.

- [152] W. Cui, F. Du, J. Zhao, W. Zhang, Y. Yang, X. Xie, Y. W. Mai. Improving thermal conductivity while Retaining high electrical resistivity of epoxi composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2011; 49(2): 495-500.
- [153] E. A. Whitsitt, A. R. Barron. Silica coated single walled carbon nanotubes. *Nano letters* 2003; 3(6): 775-8.
- [154] T. Seeger, Ph. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D. R. M. Walton, H. W. Kroto, M. Rühle. SiO_x-coating of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 2001; 339(1-2): 41-6.
- [155] E. P. Plueddemann. *Silane Coupling Agents*. Ed. Plenum Press, New York, USA, 1982.
- [156] Cristina Palencia Ramírez. Estudio y caracterización de la superficie de nanofibra de carbono y su modificación con vías a la optimización de la interfase en materiales compuestos avanzados. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 2009.
- [157] F. Beari, M. Brand, P. Jenkner, R. Lehnert, H. J. Metternich, J. Monkiewicz, H. W. Siesler. Organofunctional alkoxysilanes in dilute aqueous solution: new accounts on the dynamic structural mutability. *Journal of Organometallic Chemistry* 2001; 625(2): 208-16.
- [158] M. C. B. Salon, P. A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. *Colloids and Surfaces A* 2008; 312(2-3): 83-91.
- [159] H. Ishida. A review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive joints. *Polymer Composites* 1984; 5(2): 101-23.
- [160] C. Palencia, J. Rubio, F. Rubio, J. L. G. Fierro, J. L. Oteo. Silane coupling agent structures on carbon nanofibers. *Journal of Nanoscience and nanotechnology* 2011; 11(5): 4142-52.
- [170] P. C. Ma, J. K. Kim, B. Z. Tang. Functionalization of carbon using a silane coupling agent. *Carbon* 2006; 44(15): 3232-8.
- [171] E. P. Plueddemann, H. A. Clark, L. E. Nelson, K. R. Hoffmann. New silane coupling agents for reinforced plastics. *Modern Plastics* 1962; 39(8): 136-87.
- [172] R. Peña-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo. Study of the hydrolysis and condensation of γ -aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy. *Journal of Materials Science* 2007; 42(2): 595-603.
- [173] P. T. K. Shih, J. L. Koenig. Raman studies of the hydrolysis of silane coupling agents. *Materials Science and Engineering* 1975; 20: 137-43.
- [174] S. Naviroj, S. R. Culler, J. L. Koenig, H. Ishida. Structure and adsorption characteristics of silane coupling agents on silica and E-glass fiber. *Journal of Colloid and Interface Science* 1984; 97(2): 308-17.
- [175] C. Velasco-Santos, A. L. Martínez-Hernández, M. Lozada-Cassou, A. Alvarez-Castillo, V. M. Castaño. Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane. *Nanotechnology* 2002; 13(4): 495-8.
- [176] D. S. Bag, R. Dubey, N. Zhang, J. Xie, V. K. Varadan, D. Lal, G. N. Mathur. Chemical functionalization of carbon nanotubes with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (3-MPTS). *Smart Materials and Structures* 2004; 13(5): 1263-7.
- [177] T. P. Huijgen, H. A. Gaur, T. L. Weeding, L. W. Jenneskens, H. E. C. Scuur, W. G. B. Huysmans, S. W. Veeman. ¹³C Solid-state NMR study of the interfacial region in glass-filled polyamide-6 composites. *Macromolecules* 1990; 23(12): 3063-8.
- [178] K. P. Hoh, H. Ishida, J. L. Koenig. Spectroscopic studies of the gradient in the silane coupling agent/matrix interface in fibreglass-reinforced epoxy. *Polymer Composites* 1988; 9(2): 151-7.

- [179] M. R. Rosen. From treating solution to filler surface and beyond. The life history of a silane coupling agent. *Journal of Coatings Technology* 1978; 50(644): 70-82.
- [180] M^a Carmen Bautista Sanz. Estudio de fibras de vidrio de sílice-alúmina para su utilización en materiales compuestos. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España, 1994.
- [181] M. C. Bautista, J. Rubio, J. L. Oteo. El proceso de organofilización de vidrios para su aplicación en materiales compuestos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 1991; 30(2): 81-90.
- [182] P. W. Erikson, E. P. Plueddemann. *Composite Materials*. Ed. Academic Press, New York, USA, 1974.
- [183] H. Ishida, J. D. Miller. Substrate effects on the chemisorbed and physisorbed layers of methacryl silane modified particulate minerals. *Macromolecules* 1984; 17(9): 1659-66.
- [184] H. Ishida, J. L. Koenig. Fourier-transform infrared spectroscopic study of the hydrolytic stability of silane coupling agents on E-glass fibers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1980; 18(9): 1931-43.
- [185] S. R. Culler, H. Ishida, J. L. Koenig. FT-IR characterization of the reaction at the silane/matrix resin interphase of composite materials. *Journal of Colloid and Interface Science* 1986; 109(1): 1-10.
- [186] E. P. Plueddemann, G. L. Stark. Catalytic and electrokinetic effect s in bonding through silanes. *Modern Plastics* 1974; 51(3): 74-85.
- [187] J. D. Miller, H. Ishida. Quantitative monomolecular coverage of inorganic particulares by methacryl-functional silanes. *Surface Science* 1984; 148(2-3): 601-22.
- [188] M. A. Rodríguez, M. J. Liso, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo. Study of the reaction of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS) with slate surfaces. *Journal of Materials Science* 1999; 34(16): 3867-73.
- [189] D. W. Berreman. Infrared absorption at longitudinal optical frequency in cubic crystal films. *Physical Review* 1963; 130(6): 2193-8.
- [190] P. Innocenzi. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based film: a spectra microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2003; 316(2-3): 309-19.
- [191] R. M. Almeida. Detection of LO modes in glass by infrared reflection spectroscopy at oblique incidence. *Physical Review (B)* 1992; 45(1): 161-70.
- [192] R. M. Almeida, T. A. Guiton, C. G. Pantano. Characterization of silica gels by infrared reflection spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1990; 121(1-3): 193-7.
- [193] Fausto Rubio Alonso. Estudio químico-físico de la preparación por el método sol-gel de materiales del sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 1994.
- [194] P. Lange, W. Windbracke. Characterization of thermal and deposited thin oxide layers by longitudinal optical-transverse optical excitation in Fourier transform IR transmission measurements. *Thin Solid Films* 1989; 174(1): 159-64.
- [195] R. Tian, O. Seitz, M. Li, Y. J. Chabal, J. Gao. Infrared characterization of interfacial Si-O bond formation on silanized flat SiO_2/Si surfaces. *Langmuir* 2010; 26(7): 4563-6.
- [196] P. Lange. Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO_2 films. *Journal of Applied Physics* 1989; 66(1): 201-4.
- [197] P. Lange, U. Schnakenberg, S. Ullerich, H. J. Schiliwinski. Disorder in vitreous SiO_2 : the effect of thermal annealing on structural properties. *Journal of Applied Physics* 1990; 68(7): 3532-7.

- [198] C. P. Tripp, M. L. Hair. Reaction of chloromethylsilanes with silica: a low-frequency infrared study. *Langmuir* 1991; 7(5): 923-7.
- [199] R. M. Pasternak, S. R. Amy, Y. J. Chabal, Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature. *Langmuir* 2008; 24(22): 12963-71.
- [200] I. Martín-Gullón, J. Vera, J. A. Conesa, J. L. González, C. Merino. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon* 2006; 44(8): 1572-80.
- [201] J. Vera-Agulló, H. Varela-Rizo, J. A. Conesa, C. Almansa, C. Merino, I. Martín-Gullón. Evidence for growth mechanism and helix-spiral cone structure of stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon* 2007; 45(14): 2751-8.
- [202] Hoja técnica de NFC GANF. Disponible en la página web de Grupo Antolín S.A. (www.grupoantolin.com)
- [203] K. Yamahara, K. Okazaki, K. Kawamura. Molecular dynamics study of the thermal behavior of silica glass/melt and cristobalite. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001; 291(1-2): 32-42.
- [204] R. K. Iler. The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. Ed. Willey-Interscience. 1979.
- [205] J. M. Fernández Navarro. El vidrio. Fabricación, constitución, propiedades. CSIC. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Madrid, España, 2003.
- [206] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938; 60(2): 309-19.
- [207] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 1951; 73(1): 373-80.
- [208] B. Scheibe, E. Borowiak-Palen, R. J. Kalenczuk. Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubes - preparation and characterization. *Materials Characterization* 2010; 61(2): 185-91.
- [209] C. M. Yoon, D. Long, S. M. Jang, W. Qiao, L. Ling, J. Miyawaki, C. K. Rhee, I. Mochida, S. H. Yoon. Electrochemical surface oxidation of carbon nanofibers. *Carbon* 2011; 49(1): 96-105.
- [210] Z. Zhou, S. Wang, L. Lu, Y. Zhang, Y. Zhang. Functionalization of multi-wall carbon nanotubes with silane and its reinforcement polypropylene composites. *Composites Science and Technology* 2008; 68(7-8): 1727-33.
- [211] M. Pantoja, B. Díaz-Benito, F. Velasco, J. Abenojar, J. C. del Real. Analysis of hydrolysis process of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and its influence on the formation of silane coatings on 6063 aluminium alloy. *Applied Surface Science* 2009; 255(12): 6386-90.
- [212] E. Bourgeat-Lami, J. Lang. Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media. *Journal of Colloid and Interface Science* 1998; 197(2): 193-380.
- [213] I. Sondi, T. H. Fedynyshyn, R. Sinta, E. Matijevic. Encapsulation of nanosized silica by in situ polymerization of tert-butyl acrylate monomer. *Langmuir* 2000; 16(23): 9031-4.
- [214] H. Ishida, J. L. Koenig. Fourier transform infrared spectroscopic study of the silane coupling agent/porous silica interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 1978; 64(3): 555-64.
- [215] D. Ligner, M. Sidqi, J. Jagiello, H. Balard, E. Papirer. Characterization of specific interactions capacity of solid surfaces by adsorption of alkanes and alkenes. II: adsorption on crystalline silica layer surfaces. *Chromatographia* 1990; 29(1, 2): 2751-8.
- [216] R. T. Graf, J. L. Koenig, H. Ishida. Characterization of silane-treated glass fibers by diffuse reflectance Fourier transform spectrometry. *Analytical Chemistry* 1984; 56(4): 773-8.

- [217] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pietotti, J. Rouquerol, T. Siemienieska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry* 1985; 57(4): 603-19.
- [218] S. J. Gregg, K. S. W. Sing. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press. London, UK, 1982.
- [219] K. S. W. Sing. Characterization of porous materials: past, present and future. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004; 241(1-3): 3-7.
- [220] P. Li, T. J. Zhao, J. H. Zhou, Z. J. Sui, Y. C. Dai, W. K. Yuan. Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process. *Carbon* 2005; 43(13): 2701-10.
- [221] M. Monti, D. Puglia, M. Natali, L. Torre, J. M. Kenny. Effect of carbon nanofibers on the cure kinetics of unsaturated polyester resin: Thermal and chemorheological modelling. *Composites Science and Technology* 2011; 71(12): 1507-16.
- [222] A. D. Lueking, H. R. Gutierrez, D. A. Fonseca, E. Dickey. Structural characterization of exfoliated graphite nanofibers. *Carbon* 2007; 45(4): 751-9.
- [223] R. Chaos-Morán, M. R. Gude, M. D. Escalera, A. Ureña. Comportamiento mecánico de materiales compuestos nanorreforzados epoxi/nanofibras de carbono. *Anales de la Mecánica de Fractura* 2008; 25(1): 257-62.
- [224] A. Sepúlveda Escribano. Técnicas de caracterización de materiales de carbono: desde los nanotubos a las sustancias húmicas. Ed. S. Sánchez Cortés, C. Domingo Maroto, O. Francioso, J. V. García Ramos. Comité de espectroscopia. Sociedad Española de Óptica. 2006, 23-41.
- [225] A. V. Rao, P. B. Wagh, D. Haranath, P. P. Risbud, S. D. Kumbhare. Influence of temperature on the physical properties of TEOS silica xerogels. *Ceramics International* 1999; 25(6): 505-9.
- [226] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M. A. Morelli, V. Gottardi, M. Guglielmi. Raman and infrared spectra on silica gel evolving towards glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1982; 48(1): 117-28.
- [227] M^a Alejandra Mazo. Nuevo procedimiento de obtención de vidrios de oxycarburo. Estudio de los mecanismos del proceso. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2008.
- [228] K. Kamiya, A. Oka, H. Nasu, T. Hashimoto. Comparative study of structure of silica gels from different sources. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2000; 19(1-3): 495-9.
- [229] N. Primeau, C. Vautey, M. Langlet. The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO₂ films: a FTIR deconvolution study. *Thin Solid Films* 1997; 310(1-2): 47-56.
- [230] R. Peña Alonso, F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo. Characterization of the pyrolysis process of boron-containing ormosils by FT-IR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004; 71(2): 827-45.
- [231] F. Rubio, J. Rubio, J. L. Oteo. A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS). *Spectroscopy Letters* 1998; 31(1): 199-219.
- [232] T. M. Parrill. Transmission infrared study of acid-catalyzed sol-gel silica coatings during room ambient drying. *Journal of Materials Research* 1992; 7(8): 2230-9.
- [233] G. J. Young. Interaction of vapor water with silica surfaces. *Journal of Colloid Science* 1958; 13(1): 67-85.
- [234] M. Solana, E. Moles. Obtención y propiedades del éster etilortosilícico. *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*. 1932(XXX); 30: 886-917.

Anexo I:

Técnicas experimentales

Anexo I: Técnicas de caracterización

AI.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico (ATG) se basa en la medida de la variación de la masa de la muestra, mediante una microbalanza, en función de la temperatura en una determinada atmósfera controlada. La atmósfera puede ser aire o una atmósfera inerte, generalmente de N₂. Se representa generalmente la masa en tanto por ciento frente a la temperatura. Esta curva se puede derivar respecto al tiempo, pudiéndose representar la masa en porcentaje por minuto respecto a la temperatura. Esto es de enorme utilidad ya que permite establecer con precisión la temperatura de inicio y final de degradación de la muestra, además de la temperatura de degradación máxima. La temperatura de degradación máxima es el mínimo de la primera derivada, lo que se corresponde con el punto de inflexión en el ATG. Además, la forma de la curva de la primera derivada puede dar información adicional sobre la muestra [1].

AI.2 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La espectroscopía infrarroja es una poderosa técnica de análisis. Se basa en la interacción de la materia con la radiación en el intervalo del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. La energía de los fotones en esta región del espectro electromagnético es del orden de la diferencia entre los diferentes niveles vibracionales en los enlaces covalentes de las moléculas. Esta técnica permite la identificación (y en algunos casos cuantificación) de los grupos moleculares en los que se produzca un cambio en el momento dipolar asociado al enlace como consecuencia de la vibración producida por la absorción de radiación infrarroja. Esta absorción se produce si la energía de la radiación se corresponde con la energía entre el estado electrónico fundamental del grupo molecular y los niveles vibracionales de dicho grupo y, además, se produce un cambio en el momento dipolar asociado dicho grupo molecular como consecuencia de la vibración inducida. Así, sólo los modos vibracionales que originen un cambio en el momento dipolar del grupo químico serán activos en infrarrojo. Las vibraciones en una molécula pueden distinguirse en dos

grandes grupos: las tensiones, en las cuales la distancia entre los átomos se modifica, y las deformaciones, en las cuales la distancia entre estos átomos no cambia, pero sí los ángulos de enlace. Así, la tensión (*stretching*) puede ser simétrica o antisimétrica mientras que las deformaciones (*bending*) pueden ser de tijereteo (*scissoring*), de balanceo (*rocking*), de aleteo (*wagging*) o de torsión (*twisting*).

Generalmente se realizan los espectros infrarrojo por transmisión, mediante dilución en pastilla de KBr si la muestra es un sólido o mediante ventanas de KRS-5 si se trata de un líquido. El intervalo general de trabajo es el comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} , intervalo que se conoce como infrarrojo medio (*MIR, middle infrared*). Los espectros infrarrojo se pueden representar como porcentaje de luz transmitida respecto al total de luz incidente, o lo que es lo mismo, en porcentaje de transmitancia ($T(\%)$). Así, la transmitancia “T” es igual al cociente entre la intensidad de la radiación transmitida “I” entre la intensidad de la radiación incidente “ I_0 ”. También se pueden representar estos espectros en absorbancia (A), la cual se relaciona con la transmitancia según la siguiente ecuación:

$$A = \log I_0/I = -\log T \quad \text{ecuación I-1}$$

La absorbancia se relaciona con la concentración del grupo causante de la banda de absorción mediante la ley de Lambert-Beer, según la ecuación siguiente:

$$A = -\log T = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{ecuación I-2}$$

donde “ ϵ ” es el coeficiente de absorción a un valor de frecuencia determinado, “l” es la longitud del paso óptico y “C” es la concentración de la muestra.

Hay variantes de esta técnica que merecen especial atención. Entre estas cabe destacar la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (*FTIR-ATR, Fourier transform infrared-attenuated total reflection*). Esta variante es de especial interés para muestras con transmitancia limitada o en las que interese centrarse en efectos superficiales, como recubrimientos. Esta técnica se comenzó a utilizar en la década de 1960 [2] y se sigue utilizando en la actualidad, siendo especialmente útil en materiales con alta absorción infrarroja, como

los materiales carbonosos [3, 4]. El fundamento del FTIR-ATR se esquematiza en la Figura 2-1.

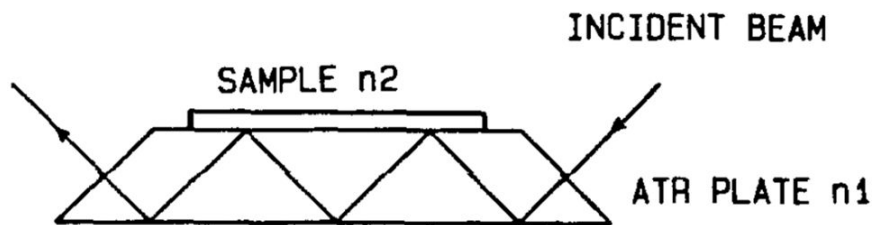


Figura 2-1. Diagrama óptico de la adquisición de un espectro FTIR por ATR [4].

Para la adquisición de espectros por FTIR-ATR se deben cumplir ciertas condiciones. Los índices de refracción del elemento óptico (cristal) del ATR (n_1) y de la muestra (n_2) deben cumplir la condición $n_1 > n_2$ y el ángulo de incidencia del haz de radiación infrarroja (θ) debe ser superior al ángulo crítico de incidencia (θ_c), el cual viene determinado por los valores de n_1 y n_2 , ya que $\text{sen}\theta_c = n_2/n_1$ [4]. Este es el motivo de que se utilicen cristales de elevado índice de refracción, como el diamante ($n_{\text{Diamante}} = 2.42$), el seleniuro de zinc ($n_{\text{ZnSe}} = 2.4$) o el germanio ($n_{\text{Ge}} = 4.0$). De este modo, se puede afirmar con seguridad que la mayor parte de los sólidos y líquidos poseen índices de refracción menores. El cristal de germanio es el que posee el mayor índice de refracción pero el de diamante tiene la ventaja de ser muy duradero, ya que no se va dañar por rayado. Además, el índice de refracción del diamante es suficientemente elevado para la mayor parte de las aplicaciones. Así, por ejemplo, el índice de refracción de una capa de grafito conteniendo grupos funcionales se espera más cerca del índice de refracción de un material polimérico normal ($n = 1.35\text{-}1.70$) que del grafito puro ($n_{\text{Grafito}} = 3.3$) de manera que el índice de refracción del diamante sigue siendo superior [4].

Otro de los requerimientos fundamentales para poder llevar a cabo la adquisición de espectros mediante ATR-FTIR es que se de un contacto físico íntimo entre la muestra y el cristal del ATR. El haz infrarrojo incidente puede traspasar el cristal hasta unos pocos micrómetros ($0.5\text{-}5\ \mu\text{m}$), los cuales puede adentrarse en la muestra siempre y cuando exista un buen contacto entre ambas superficies [5]. Así, la reflectancia interna genera una onda evanescente, capaz de penetrar ligeramente en la muestra. En las regiones del espectro infrarrojo en las que la muestra absorba energía, esta onda evanescente se verá alterada o atenuada. De este modo, se detecta la

absorción de radiación infrarroja por la parte de la muestra en contacto directo con el cristal.

El empleo de esta técnica permite separar en algunos casos los modos ópticos transversales (*TO*, *transversal optical mode*) de los modos ópticos longitudinales (*LO*, *longitudinal optical mode*) [6, 7]. Este efecto se magnifica al emplear el ángulo Brewster, ángulo de incidencia del haz de modo que el haz reflejado y el haz difractado forman un ángulo de 90°. Cuando estas condiciones se cumplen el haz reflejado queda linealmente polarizado en la dirección perpendicular al plano de incidencia debido a que se anula en cierta medida la componente con polarización paralela. Esto supone una gran ventaja ya que la información que se puede obtener a partir del espectro FTIR tomado en estas condiciones es mayor (separación de los modos TO y LO). Además, la obtención de espectros infrarrojo mediante ATR no requiere la preparación de la muestra, a diferencia de la obtención de los espectros por transmisión mediante la dilución de la muestra sólida en KBr.

AI.3 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K

En un sistema compuesto por un gas y un sólido, mantenido a temperatura constante e inferior a la temperatura crítica del gas se produce la adsorción de moléculas del gas en la superficie del sólido. En estas condiciones, el volumen de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente depende de la presión relativa del gas. Este fenómeno es empleado para realizar la obtención de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, temperatura de condensación del N₂ a presión atmosférica. Este fenómeno se emplea para obtener las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, a partir de las cuales se puede obtener gran información de la superficie de un sólido. El fundamento de la técnica es el siguiente. En un portamuestras de volumen conocido se coloca una determinada cantidad de muestra, el cual se enfría a 77 K mediante N₂ líquido. Se mide mediante un regulador de presión la presión del gas, de manera que se conoce la cantidad de gas presente. A continuación, se abre una válvula de manera que se pone en contacto el adsorbato con la muestra. Transcurrido cierto tiempo, aproximadamente 10 minutos, se alcanza una situación de equilibrio. En este momento se puede medir la presión del sistema. Debido al hecho de que el volumen, temperatura y cantidad de gas presente en el sistema es conocido, se puede calcular

con precisión el volumen de gas adsorbido sobre la muestra, cuya masa es también conocida. Este proceso se repite, inyectando cantidades crecientes de N_2 en el sistema, hasta alcanzar una presión de aproximadamente 720 mm Hg, presión correspondiente a la de saturación del N_2 . En este momento se ha finalizado la adquisición de datos para la obtención de la isoterma de adsorción. A continuación se repite el proceso, pero retirando paulatinamente cantidades conocidas de gas, de manera que se obtienen los valores correspondientes a la isoterma de desorción. Una vez que se han tomado los valores de volumen de N_2 adsorbido (o desorbido) a cada una de las presiones parciales, se puede representar este volumen frente a la presión parcial, obteniéndose la correspondiente isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. La forma de la isoterma se relaciona con las diferencias en la energía de interacción entre adsorbible o adsorbato (N_2) y adsorbente (muestra sólida) y la porosidad del sólido, el cual puede presentar microporos (< 2 nm), mesoporos (2-50 nm) o macroporos (> 50 nm). Los tipos de isothermas se clasifican en los cinco grupos introducidos por Brunauer, Deming, Deming y Teller [8], además del sexto grupo introducido posteriormente por la IUPAC [9], los cuales se muestran en la Figura 2-2. Asimismo, la desorción transcurre muy a menudo por un “camino” diferente al que lo ha hecho la adsorción, lo que conduce a la formación de un bucle de histéresis. En esta figura se muestran también los diferentes tipos de bucles de histéresis según el criterio más ampliamente aceptado, el de la IUPAC [9].

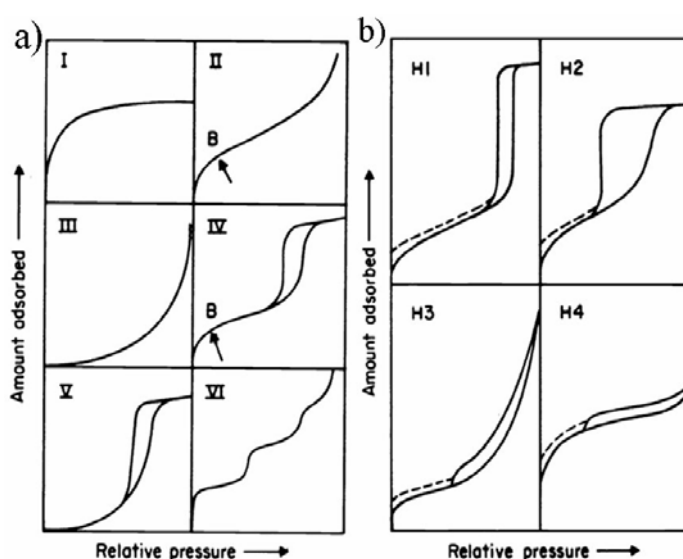


Figura 2-2. Diferentes tipos de isothermas de adsorción-desorción de N_2 (a) así como los diferentes tipos de bucle de histéresis (b) que pueden presentar según la clasificación de la IUPAC [9].

La isoterma tipo I es característica de materiales microporosos, las II y III de materiales no porosos o macroporosos y las IV y V de materiales mesoporosos. La isoterma tipo VI es característica de materiales que presentan adsorción escalonada en multicapas, propia de materiales con una estructura compleja [9]. El bucle de histéresis de tipo H1 se relaciona con materiales con una distribución de tamaño de poros estrecha. Por otro lado, el bucle de histéresis de tipo H2 se relaciona con materiales con poros de acceso estrecho y cuerpo de poro ancho, denominados de “cuello de botella”. Los bucles de histéresis de tipo H3 y H4 se relacionan con poros con forma de rendija o poros laminares. El bucle de histéresis tipo H4 se relaciona además con materiales que presentan microporos mientras que los materiales que presentan bucle de histéresis tipo H3 tienen poros laminares que a menudo abarcan el rango de los macroporos [10].

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K se pueden obtener, además, numerosos valores de gran utilidad en la caracterización superficial de sólidos. Entre estos valores cabe destacar el área superficial de un sólido, generalmente calculado mediante el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [11], o la distribución de tamaño de mesoporos, que se obtiene mediante el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH) [12].

Un método sencillo para calcular el área superficial (A) consiste en multiplicar el número de moléculas de la monocapa por el área de una molécula de adsorbato, según la siguiente ecuación:

$$A \text{ (m}^2\text{/g)} = (V_m \cdot a_m \cdot N \cdot 10^{-18}) / 22414 \quad \text{ecuación I-3}$$

donde “V_m” es el volumen de la monocapa en cm³/g (STP), “a_m” es el área de la molécula de adsorbato (generalmente N₂) en nm², N es el número de Avogadro (6.022·10²³) y 22414 es el volumen molar de un mol de gas ideal en condiciones normales y expresado en cm³. Este método tiene importantes limitaciones. En las isotermas de tipo II y IV se puede hacer este cálculo a partir del punto B (ver Figura 2-2). En este punto comienza una sección aproximadamente recta de la isoterma y es el punto a partir del cual se considera que se ha completado el recubrimiento de monocapa. Sin embargo, las isotermas de tipo III y V no se pueden tratar de acuerdo a este análisis. Además, en las isotermas de tipo I este método da valores erróneos por exceso, ya que considera el llenado de los microporos.

El método más ampliamente utilizado es el propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [11]. Este método se basa en los trabajos de Langmuir [13], pero con una extensión de la teoría de la monocapa hasta la adsorción en multicapa. Esta teoría asume varias suposiciones, como la homogeneidad de los lugares de adsorción del sólido. Se limita además a las fuerzas entre el adsorbente y las moléculas del adsorbato, considerándolas de tipo van der Waals y despreciando las interacciones entre las moléculas de adsorbato vecinas. Trata como equivalentes a todas las moléculas adsorbidas una vez completada la monocapa y, por último, supone que la condensación hasta formar una película de líquido sobre el adsorbente ocurre a la presión de saturación del adsorbato.

Así, se considera la superficie del sólido como una distribución de lugares de adsorción en equilibrio dinámico con el adsorbible. La ecuación que describe este estado es la siguiente:

$$P/(V(P^0-P)) = [(1+(C_{BET}-1))/V_m \cdot C_{BET}] \cdot (P/P^0) \quad \text{ecuación I-4}$$

donde “ V_m ” es la capacidad de la monocapa en cm^3/g , “ C_{BET} ” es la constante de BET, “ P ” es la presión de equilibrio y “ P^0 ” es la presión de saturación del vapor. A partir de la representación de del primer término de la ecuación $P/(V(P^0-P))$ frente a la presión relativa P/P^0 se puede obtener “ V_m ” y “ C_{BET} ”. Esta representación muestra un intervalo lineal, generalmente comprendido entre 0.05 y 0.35 de presión relativa para las isothermas de tipo II y IV mientras que para las de tipo I este intervalo se encuentra a presiones relativas mucho menores, entre 0.02 y 0.12. En este intervalo lineal se puede obtener el valor de “ V_m ” y “ C_{BET} ” a partir de la pendiente y la ordenada en el origen de la recta que se ajusta en este intervalo. Así, si denominamos “ s ” a la pendiente e “ i ” a la ordenada en el origen de dicha recta, tenemos que “ V_m ” es igual a $1/(s+i)$ y “ C_{BET} ” es igual a $(s/i) + 1$. A partir del valor “ V_m ” así obtenido se calcula el área BET (S_{BET}) en m^2/g mediante la ecuación I-3.

Son varios los métodos que permiten obtener importante información a partir de las isothermas. En este apartado se han comentado brevemente los tipos de isothermas y ciclos de histéresis así como el método BET, debido a su enorme importancia. Otros métodos que permiten calcular valores de interés en el estudio de la superficie de un sólido a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K no se comentarán aquí debido a la extensión que podría alcanzar una discusión profunda de dichos

métodos, los cuales se encuentran ampliamente documentados en la bibliografía [8-12].

AI.4 Microscopía electrónica

La microscopía óptica tradicional se conoce desde el siglo XVIII [14]. Hasta nuestros días ha experimentado importantes avances, lo que ha permitido aumentar su poder de resolución. Sin embargo, ésta se encuentra con una limitación física: la longitud de onda de la luz visible. Así, bajo las mejores condiciones que se pueden obtener, la resolución máxima del microscopio óptico se aproxima a los 200 nm, empleando la luz visible de longitud de onda más corta [15]. Sin embargo, la posibilidad de utilizar haces de electrones de alta energía (y por lo tanto muy corta longitud de onda) permite aumentar enormemente el poder de resolución. Así, gracias al conocimiento acerca del comportamiento de los electrones derivados de los avances en mecánica cuántica de principios del siglo XX, se consigue desarrollar el primer microscopio electrónico en 1932 [16]. El desarrollo de esta tecnología ha permitido trabajar con haces de electrones de longitud de onda inferior a la décima de angstrom utilizando voltajes de aceleración del orden de los 100 kV [17]. De esta forma se ha conseguido mejorar enormemente la capacidad de resolución, como puede verse en la Figura 2-3 [18].

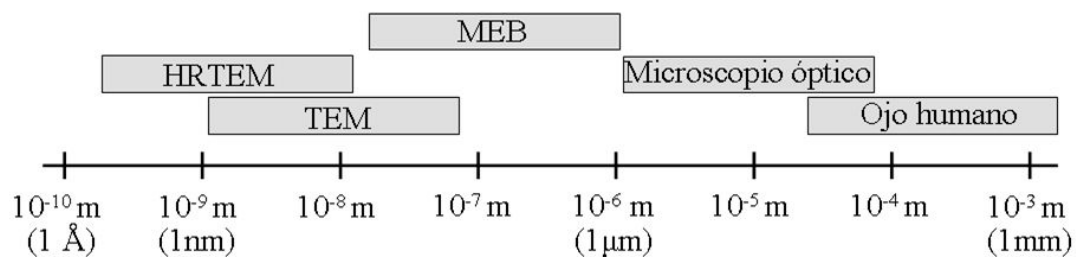


Figura 2-3. Resolución con diversas técnicas de microscopía. Se muestra la resolución del ojo humano con fines comparativos [18].

Las microscopías electrónicas emplean diversas bobinas en vez de lentes para enfocar el haz de electrones sobre la muestra. Otra diferencia fundamental con la microscopía óptica es la necesidad de vacío en el equipo, para asegurar que los electrones interaccionan con la muestra. En la Figura 2-4 se muestran esquemáticamente las partes fundamentales de un microscopio óptico y de uno electrónico.

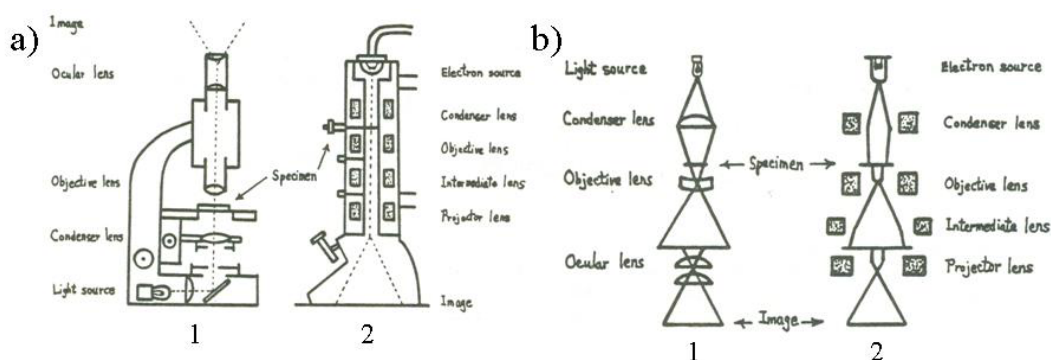


Figura 2-4. Esquema básico de un microscopio óptico (a1) y de uno electrónico (a2). Se muestra también el recorrido de la luz o de los electrones en un microscopio óptico (b1) o uno electrónico (b2) respectivamente [19].

A continuación se exponen brevemente las características más importantes de las microscopías electrónicas de barrido y transmisión. Una exposición detallada de cada uno de sus elementos no es objeto de esta tesis y se encuentra con facilidad en la bibliografía [20].

2.1.4.1 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

El fundamento de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en la interacción con la materia de un haz de electrones de alta energía. Un haz de electrones acelerado mediante elevados voltajes (100-400 kV) se enfoca en un determinado punto de la superficie de la muestra a observar, produciendo ciertos efectos detectables. Este punto se mueve a través de la muestra barriendo una determinada área, y los datos obtenidos se transforman finalmente en una imagen [Error! Marcador no definido]. El haz de electrones se amplía y enfoca sobre la superficie de la muestra mediante bobinas y lentes condensadoras y de objetivo, las cuales no forman parte del sistema de formación de imagen.

El choque de los electrones del haz con la muestra previamente metalizada puede ser elástico o inelástico. Entre los fenómenos inelásticos, en los cuales hay intercambio de energía entre la muestra y los electrones bombardeados, se puede destacar la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos-X característicos, etc., los cuales generan información sobre la naturaleza de la muestra.

Los electrones secundarios y retrodispersados son de gran interés, ya que varían en función de las diferencias topográficas y composicionales de la muestra, respectivamente. Así, se emplean para producir la imagen superficial de la muestra.

En la Figura 2-5 se muestran las regiones de la muestra desde donde son emitidos los electrones secundarios y retrodispersados. Se muestra además la zona de emisión de rayos-X, los cuales se pueden detectar y dan información acerca de la composición de la muestra.

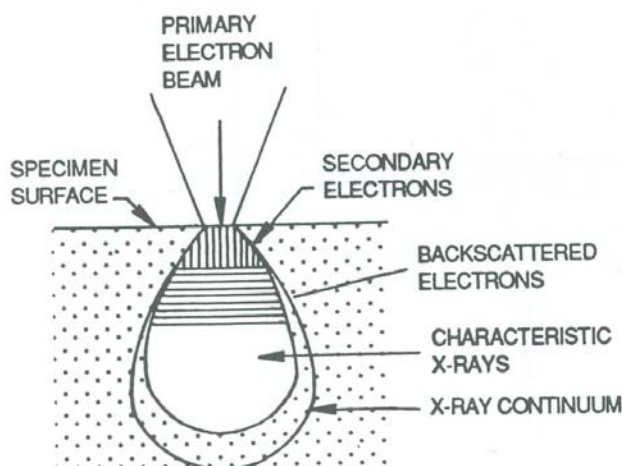


Figura 2-5. Regiones de la muestra desde las cuales son emitidas las diferentes señales [21].

Una de las características de esta técnica es que la muestra debe ser conductora y estar conectada a tierra, para evitar que los electrones irradiados se acumulen en la muestra. Para asegurarse una buena conductividad las muestras suelen ser metalizadas, esto es, se deposita una fina capa de un metal, generalmente oro, previamente sublimado.

2.1.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El fundamento de la microscopía electrónica de transmisión es muy similar al de barrido, siendo la diferencia fundamental que en este caso los electrones que se utilizan para la obtención de imagen son los que atraviesan la muestra, como el propio nombre de la técnica indica, en vez de emplearse la emisión de electrones secundarios retrodispersados. Así, en este caso se enfoca, de igual manera, un haz de electrones de alta energía sobre la muestra. La imagen se forma a partir de los electrones que atraviesan la muestra, como ya se ha dicho, por lo que esta debe ser extremadamente delgada. La muestra puede ser soportada por una rejilla, tratándose en este caso de una suspensión de la muestra en un disolvente adecuado, el cual después se evapora. Si la

muestra es autosoportada, debe tratarse de una lámina de tan sólo 100-200 μm , la cual se adelgaza posteriormente hasta tan sólo unas pocas micras de espesor [17].

Así, las zonas de mayor espesor interfieren en la trayectoria de mayor número de electrones, de manera que se observarán más oscuras. Los microscopios de este tipo generan una primera imagen intermedia que luego es aumentada por una serie de lentes hasta llegar a visualizarse en una pantalla fluorescente. Esta pantalla fluorescente puede ser levantada para que los electrones sean recogidos en una película fotográfica o a través de una cámara digital.

Como se ha comentado al principio de este apartado, la resolución que se puede conseguir está íntimamente relacionada con la longitud de onda del haz empleado, ya sea de fotones (microscopía óptica) o de electrones (microscopía electrónica). Así, la diferencia fundamental entre un TEM convencional y un HRTEM se encuentra en la energía del haz de electrones. De este modo, al aumentar la energía del haz de electrones se disminuye la longitud de onda de la onda asociada, de manera que se aumenta el poder de resolución.

AI.5 Espectroscopía Raman

El efecto Raman debe su nombre al físico indio C. V. Raman, quién describió este efecto entre la materia y la luz en 1928 y recibió por ello el premio Nobel de Física de 1930. Este efecto se produce al dispersarse de forma inelástica un fotón tras chocar con la materia. Si una muestra es irradiada con luz monocromática, la mayor parte de los fotones son dispersados de forma elástica, sin intercambio de energía con el material. Esto da lugar a la dispersión Rayleigh, la cual no aporta información acerca de la muestra. Sin embargo, una pequeña porción de estos fotones pueden sufrir un choque inelástico, siendo dispersados con una frecuencia diferente a la del haz incidente, ya que se ha producido un intercambio de energía entre los fotones y los electrones de la muestra, como se muestra en la Figura 2-6. El fotón, en este caso, puede ser dispersado con una frecuencia igual a la inicial más (o menos) la frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre los estados electrónicos permitidos. Los fotones que son dispersados con mayor frecuencia (mayor energía) que la inicial son los responsables de las bandas Anti-Stokes, mientras que aquellos que son dispersados con menor frecuencia que la inicial (menor energía) lo son de las bandas

Stokes. En la Figura 2-6 se muestra el diagrama energético de los diferentes niveles vibracionales y algunos tipos de interacción entre la luz y la materia.

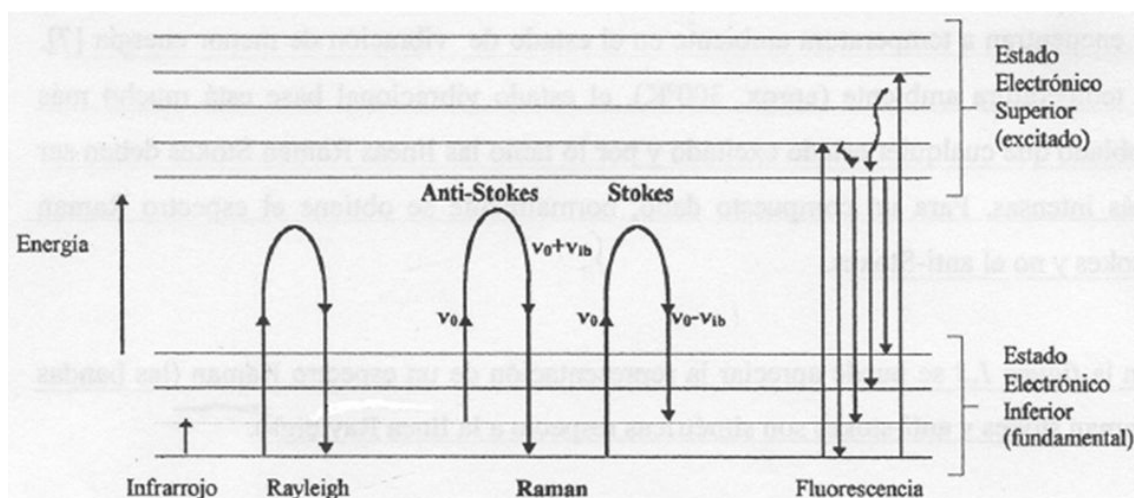


Figura 2-6. Diagrama energético en el que se muestran los niveles vibracionales y las diferentes transiciones entre estados energéticos al producirse diferentes tipos de interacciones entre la luz y la materia [22].

En la Figura 2-6 se observa que para que se den las bandas Raman Anti-Stokes, el electrón excitado por el fotón del haz incidente tiene que estar inicialmente en un nivel vibracional excitado. Teniendo en cuenta la distribución de estados de Maxwell-Boltzman, se entiende la razón por la que las bandas Raman Stokes son mucho más intensas que las Anti-Stokes. Estas bandas son simétricas respecto a la banda Rayleigh, como puede verse en la Figura 2-7.

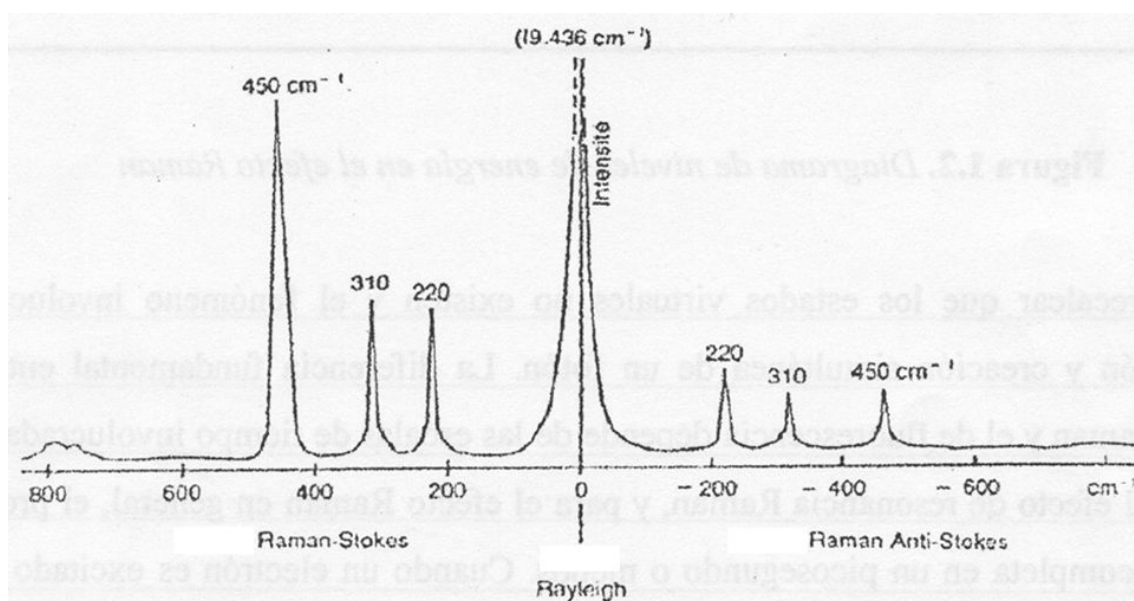


Figura 2-7. Espectro Raman donde se indican las bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Sokes [22].

En este punto conviene recordar que los incrementos (o detrimentos) de frecuencia en los fotones dispersados son independientes de la frecuencia del haz incidente. Así, la representación habitual de un espectro Raman se limita a la zona de las bandas Raman Stokes, ya que éstas son más intensas. Así, en un espectro Raman nos encontraremos en el eje de abscisas el desplazamiento Raman en cm^{-1} , el cual se obtiene tras restar a la frecuencia observada la frecuencia del haz incidente y normalizar respecto a la velocidad de la luz, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\text{Desplazamiento Raman (cm}^{-1}\text{)} = (\nu - \nu_0)/c \quad \text{ecuación I-5}$$

donde “ ν ” es la frecuencia de la banda Raman Stokes observada, “ ν_0 ” la frecuencia del haz monocromático incidente y “ c ” la velocidad de la luz [22]. Como ya se ha dicho, los valores a los que aparecen las bandas Raman no depende de la frecuencia del haz incidente. Así, la frecuencia del haz incidente puede encontrarse en el ultravioleta, visible o infrarrojo.

Otro aspecto fundamental a tener en cuenta es que, mientras que en infrarrojo los modos activos son aquellos modos vibracionales en los que se modifica el momento dipolar con la vibración, en Raman son activos aquellos que suponen una modificación de la polarizabilidad de los enlaces [23]. Esto da lugar a lo que se conoce como la complementareidad entre estas dos espectroscopías. Así, los modos vibracionales activos en infrarrojo no lo son en Raman y viceversa. Este efecto explica que, generalmente, aquellos grupos que presentan bandas intensas en infrarrojo las presenten débiles en Raman y viceversa. Como ejemplo se puede citar el grupo C=O , que presenta bandas muy intensas en infrarrojo y poco intensas en Raman, o el grupo C=C , que presenta bandas poco intensas en infrarrojo y muy intensas en Raman [24].

AI.6 Medida de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos

El comportamiento mecánico de un material se refleja en la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material, es decir, su deformación. Así, estas propiedades se determinan mediante ensayos de laboratorio en los que se mide la

deformación del material en función de la carga aplicada. Si la carga aplicada es estática o cambia de forma lenta con el tiempo y es aplicada uniformemente sobre el material, el comportamiento mecánico del material puede ser estudiado mediante un ensayo tensión-deformación.

Para la medida de las propiedades mecánicas de los diferentes materiales se deben realizar ensayos sujetos a norma. Estos ensayos están muy extendidos y así se permite una fácil comparación entre las propiedades mecánicas de diferentes materiales. Cada tipo de ensayo requiere un tipo de probeta específica normalizada. En la Figura 2-8 se muestra la forma y dimensiones de algunos tipos de probeta de uso habitual junto con la norma que especifica sus dimensiones.

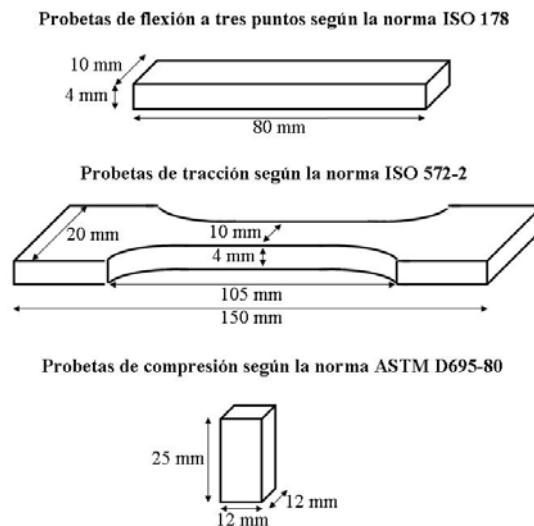


Figura 2-8. Tipos de probetas empleadas para los ensayos normalizados de flexión a tres puntos, tracción o compresión.

2.1.6.1 Ensayo mecánico de flexión a tres puntos

Este ensayo consiste en la colocación de la probeta destinada a tal fin (ver Figura 2-8) sobre dos apoyos fijos situados a una distancia (*span*) que suele ser de unos 60 mm, aunque esta distancia puede ser modificada ligeramente según la norma ISO 178 siempre que se cumplan ciertas relaciones. Las relaciones que deben cumplirse son las siguientes: a) el cociente entre la anchura y el espesor de la probeta debe ser igual a 2.5, b) el cociente entre el *span* y el espesor debe ser igual a 16 y c) el cociente entre el *span* y la anchura debe ser igual a 6.4. En el punto medio entre estos dos apoyos hay un mandril móvil que desciende flexionando la pieza, de modo que la

pieza es flexionada entre estos tres puntos, como su propio nombre indica. En estas condiciones la mitad superior de la probeta es sometida a un esfuerzo de compresión, mientras que la mitad inferior es sometida a un esfuerzo de tracción. Así, hay un punto medio, denominado “fibra neutra”, en el cual la probeta no está siendo sometida a esfuerzo mecánico alguno [25]. En la Figura 2-9 se muestra en esquema de este ensayo. Como se muestra esquemáticamente en esta figura (ampliación de la zona de la probeta justo debajo del mandril móvil que aplica la carga), los esfuerzos máximos a tracción se dan en la parte más externa de la cara inferior de la probeta. Es en este punto donde se produce la rotura de la probeta.

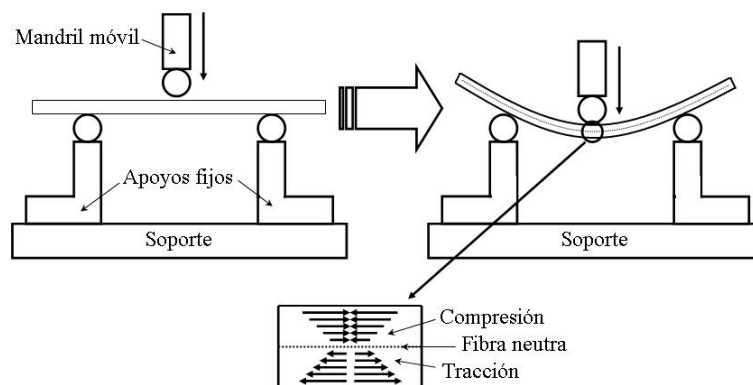


Figura 2-9. Esquema del ensayo mecánico de flexión a tres puntos.

Durante la realización de este ensayo se obtiene la curva tensión-deformación, en la que se representa la tensión que experimenta el material frente a la deformación a la que es sometido, como puede observarse en la Figura 2-10. En función del tipo de curva que presente el material podremos hablar de materiales frágiles, plásticos o materiales con elevada elasticidad, como los elastómeros. Un hecho destacable que se observa en esta figura es que en muchos materiales hay una zona inicial en la que la variación de la tensión con la deformación es lineal. Así, se puede obtener la pendiente de esta curva en su intervalo lineal inicial, la cual se utiliza para obtener el módulo de elasticidad a flexión, también denominado módulo de Young (E). Otro valor de importancia es la tensión máxima que soporta el material, valor que se utiliza para obtener la tensión a flexión, resistencia a flexión o módulo de rotura (MOR , *modulus of rupture*).

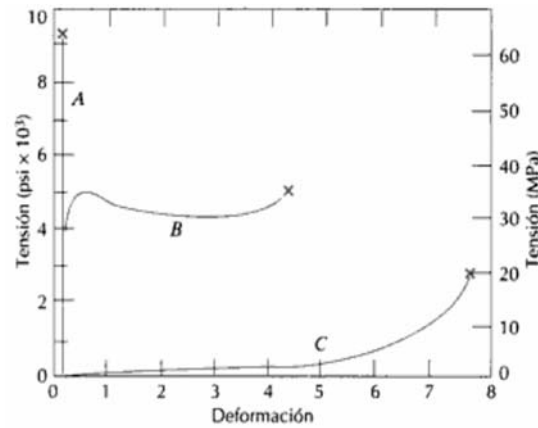


Figura 2-10. Curvas de tensión-deformación de un material frágil (curva A), plástico (curva B) y con elevada elasticidad (curva C) [26].

Así, se obtiene la tensión a flexión, resistencia a flexión o módulo de rotura (MOR) a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{MOR (MPa)} = 3 F(\text{N}) L(\text{mm}) / 2 a(\text{mm}) b^2 (\text{mm}^2) \quad \text{ecuación I-6}$$

donde “F” es la carga máxima en N, “L” es la distancia entre apoyos o *span* en mm y “a” y “b” son la anchura y el espesor de la probeta respectivamente, ambas medidas en mm. Otro valor de importancia que se puede obtener a partir de estas curvas es el módulo de elasticidad a flexión o módulo de Young (E), el cual se obtiene a partir de la ecuación que se muestra a continuación:

$$E \text{ (GPa)} = [L^3(\text{mm}^3) / 4 a(\text{mm}) b^3 (\text{mm}^3) 1000] [\Delta\sigma/\Delta\epsilon] \quad \text{ecuación I-7}$$

donde “ $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ ” es la pendiente de la recta que se ajusta al intervalo lineal de la curva tensión-deformación en N/mm.

En la zona lineal, también llamada de proporcionalidad, la tensión “ σ ” y la deformación “ ϵ ” guardan una relación de proporcionalidad según la siguiente ecuación, la cual se conoce como ley de Hooke:

$$\sigma = E \epsilon \quad \text{ecuación I-8}$$

2.1.6.2 Ensayo mecánico de tracción

El ensayo mecánico a tracción supone la medida de la respuesta de un material ante la aplicación de una fuerza uniaxial a lo largo del eje principal de la probeta. Esta fuerza se aplica de manera que se estira la probeta, generalmente hasta la fractura de la misma. Durante la aplicación de la fuerza, la deformación se concentra en la zona central de la probeta, más estrecha. La probeta se sujeta por los extremos mediante mordazas, siendo una de ellas fija y otra móvil. Se mide así la carga aplicada y la elongación resultante bajo la aplicación de dicha carga. En la Figura 2-11 se muestran esquemáticamente las mordazas y la colocación de la probeta.

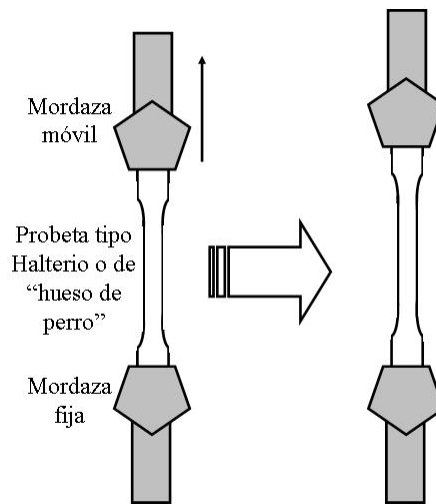


Figura 2-11. Representación esquemática de las mordazas y la probeta típica de un ensayo mecánico de tracción.

La tensión σ se obtiene simplemente dividiendo la fuerza aplicada por el área de la sección de la probeta en la zona estrecha (producto “a” por “b”). Así se obtiene la curva tensión-deformación, de manera equivalente al caso anterior. En la Figura 2-12 se muestra una curva tensión-deformación típica en un ensayo de tracción. Se muestran además las diferentes etapas en la fractura a tracción en un material dúctil, mientras que en un material frágil la fractura carece de etapas.

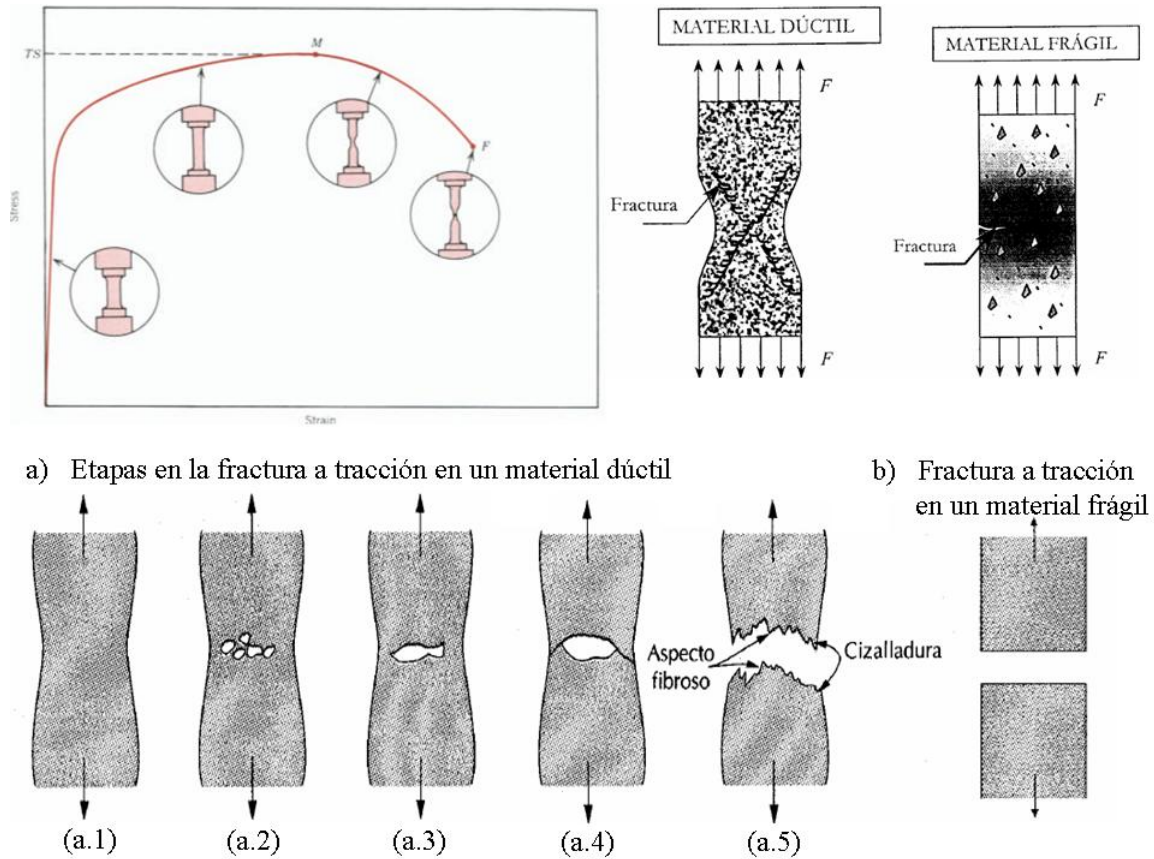


Figura 2-12. Curva tensión-deformación en un ensayo mecánico de tracción. Se muestra además las etapas sucesivas en la fractura en un material dúctil (a) y la fractura de un material frágil, la cual sucede en una única etapa (b).

En esta figura se muestra la curva tensión-deformación de un material obtenida en un ensayo de tracción. Como puede observarse, en este caso también hay una zona inicial lineal. En esta zona es donde se da la deformación elástica. Si la tensión cesa mientras el material se encuentra en esta zona, éste recupera su forma inicial. Sin embargo, si la carga cesa y el material se ha deformado hasta alcanzar la deformación plástica ya no se recupera la forma original, de modo que esta deformación resulta irreversible. Los materiales frágiles rompen casi sin sufrir deformación plástica y lo hacen en una sola etapa, mostrando una fractura aproximadamente perpendicular al eje longitudinal de la probeta y de la fuerza aplicada. Sin embargo, en los materiales dúctiles la fractura presenta otras peculiaridades. En un material dúctil la fractura a tracción se da en etapas, las cuales se muestran en la Figura 2-12 numeradas del 1 al 5. A este tipo de fractura se le denomina fractura “copacono”. En un primer momento se produce un adelgazamiento en la zona central de la probeta (a-1), continuado por la aparición de pequeñas cavidades (a-2). Si la carga continúa estas cavidades coalescen formando una grieta (a-3). A continuación esta grieta se propaga (a-4) hasta que se

produce la fractura final (a-5), la cual se produce por cizalladura con un ángulo de 45° respecto a la dirección de la tensión.

En los ensayos de tracción se determina la resistencia máxima a tracción o tensión máxima a tracción dividiendo el valor de fuerza máxima aplicada por la sección de la probeta. Además se ha obtenido el módulo de Young o de elasticidad (E) aplicando la ley de Hooke, esto es, a partir del cociente entre la tensión (σ) aplicada en cada momento y la deformación (ϵ) que produce dicha tensión en cada momento.

2.1.6.3 Ensayo mecánico de compresión

Este tipo de ensayo se basa en la medida del comportamiento del material al ser comprimido entre dos platos hasta alcanzar cierta deformación o fractura. En este caso, al tratarse de materiales frágiles, el ensayo se detiene cuando la probeta prismática normalizada (ver Figura 2-8) se fractura. En la Figura 2-13 se muestra el esquema básico de este tipo de ensayo.

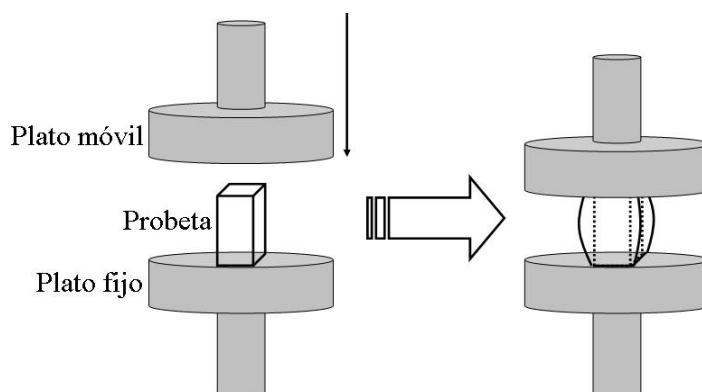


Figura 2-13. Esquema del ensayo mecánico a compresión.

De manera análoga a los ensayos anteriormente comentados, durante la realización del mismo se mide la tensión que se aplica a la probeta y la deformación que dicha tensión origina, obteniéndose por tanto la correspondiente curva tensión-deformación. Así, se puede obtener, de forma análoga a lo anteriormente expuesto la resistencia mecánica ($\sigma_{\text{máx}}$), el módulo de elasticidad (E), o la deformación última (ϵ_{ult}).

AI.7 Microscopía de calefacción

La microscopía de calefacción es una técnica que se emplea para determinar la temperatura a la que suceden diferentes cambios morfológicos en un material, generalmente vítreo. Así, se introduce en un horno un pequeño monolito del material a estudiar. Acoplado al horno hay una cámara que graba los cambios en la superficie del monolito y mediante un programa informático de tratamiento de imágenes se calcula el área del monolito en cada momento. Así, se puede establecer la temperatura a la cual inicia o acaba la sinterización del vidrio, junto con otros puntos de interés, como la formación de una esfera o una semiesfera.

AI.8 Análisis químico. Contenido en carbono.

La determinación de carbono de una muestra se puede realizar a partir de la transformación de todo el carbono de la misma en CO_2 , el cual se detecta y se mide mediante el empleo de una célula infrarroja. Para ello se pesa una pequeña cantidad de muestra y se pone en un crisol junto con un acelerador. Este crisol se someta a temperaturas de hasta 2300 °C en un horno en atmósfera de aire. Así, se asegura la completa transformación del carbono presente en la muestra a CO_2 .

AI.9 Bibliografía

- [1] E. Satre, P. Ferreira. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Ed. M. Faraldos, C. Goberna. C.S.I.C., Madrid, 2002, 247-92.
- [2] J. Fahrenfort. Attenuated total reflection: a new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds. *Spectrochimica Acta* 1961; 17(7): 698-709.
- [3] Cristina Palencia Ramírez. Estudio y caracterización de la superficie de nanofibra de carbono y su modificación con vías a la optimización de la interfase en materiales compuestos avanzados. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 2009.
- [4] C. Sellitti, J. L. Koenig, H. Ishida. Surface characterization of graphitized carbon fibers by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. *Carbon* 1990; 28(1): 221-8.
- [5] FT-IR spectroscopy. Attenuated total reflectance (ATR). Technical note. Perkin Elmer Inc. www.perkinelmer.com
- [6] D. W. Berreman. Infrared absorption at longitudinal optical frequency in cubic crystal films. *Physical Review* 1963; 130(6): 2193-8.
- [7] R. M. Almeida. Detection of LO modes in glass by infrared reflection spectroscopy at oblique incidence. *Physical Review (B)* 1992; 45(1): 161-70.
- [8] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 1940; 62(7): 1723-32.
- [9] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska. Reporting physisorption data for gas/solids systems with specila reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* 1985; 57(4): 603-19.
- [10] M. Yates. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Ed. M. Faraldos, C. Goberna. C.S.I.C., Madrid, 2002, 221-46.
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938; 60(2): 309-19.
- [12] E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 1951; 73(1): 373-80.
- [13] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 1918; 40(9): 1361-403.
- [14] C. R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wihon. *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Butterworth-Heinemann 1992.
- [15] R. Y. Stanier, J. L. Ingraham, M. L. Wheelis, P. R. Painter. *Microbiología*. 2ª ed. Ed. Reverté S.A., 1992.
- [16] G. V. Nin, O. Echeverría. *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. Ed. Universidad Autónoma de México, México, 2000.
- [17] I. Díaz-Carretero, A. R. Landa-Cánovas, L. C. Otero-Díaz. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Ed. M. Faraldos, C. Goberna. C.S.I.C., Madrid, 2002, 455-90.
- [18] Carlos Javier Lara López. Sellos vitrocerámicos del sistema RO-BaO-SiO₂ (R=Mg, Zn) para pilas de combustible de óxido sólido (SOFC). Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2006.

- [19] D. K. Racker. Transmission electron microscopy. Methods of application. Charles C Thomas Publisher. Illinois, EE.UU., 1983
- [20] J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratosa. Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización. C.S.I.C., Madrid, 1993.
- [21] T. G. Rochow, P. A. Tucker. Introduction to microscopy by means of light, electrons, X-rays, or acoustics. Plenum Press, New York, EE.UU., 1994.
- [22] Rosanna Pérez Puello. Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, España, 2005.
- [23] M. A. Bañares, R. X. Valenzuela. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Ed. M. Faraldos, C. Goberna. C.S.I.C., Madrid, 2002, 189-220.
- [24] M^a Alejandra Mazo Fernández. Nuevo procedimiento de obtención de vidrios de oxycarburo. Estudio de los mecanismos del proceso. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, España, 2008.
- [25] L. Ortiz Berrocal. Resistencia de Materiales. Ed. McGraw Hill. España, 1994.
- [26] W. D. Callister. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Ed. Reverté. Barcelona, España, 2007

Anexo II:

Química del proceso sol-gel

Anexo II: Química del proceso sol-gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis química encaminado a la obtención de materiales vítreos y cerámicos a menor temperatura de la necesaria mediante el método convencional de fusión de los componentes sólidos [1, 2] (ver Figura 1-1). En la historia del proceso sol-gel nos podemos remontar a 1842, cuando el químico francés Ebelmen [3] sintetizó óxido de uranio a partir del hidróxido correspondiente, pero el proceso de secado y envejecimiento requerían de casi un año para evitar el agrietamiento del material, por lo que no atrajo la atención científica en aquel momento. Fue a partir de la década de 1950 cuando resurgió el interés por el método sol-gel gracias a los trabajos de Roy y col. [4, 5]. En 1953 aparecieron en el mercado los primeros productos en los que estaba implicado el proceso sol-gel [6]. Estos primeros productos llevaban un recubrimiento obtenido por sol-gel, ya que en las finas capas de los recubrimientos fue más fácil solventar el problema del agrietamiento en las etapas de secado y envejecimiento [7].

AII.1 Proceso sol-gel

De forma general, el proceso sol-gel consiste en la obtención de materiales cerámicos o vítreos a partir de los precursores adecuados en medio líquido (sol). Los precursores son generalmente alcóxidos orgánicos de metales como Si, Ti, Al, etc., aunque el ligando reactivo susceptible de sufrir la reacción de hidrólisis también puede ser un halógeno o un grupo amino [8]. Estas moléculas se hidrolizan y policondensan entre sí, de manera que la viscosidad del sistema líquido (sol) aumenta enormemente (gel). El gel se deshidrata y se consolida mediante un tratamiento térmico para obtener los óxidos inorgánicos que forman el producto final. La temperatura necesaria para obtener el producto final no suele sobrepasar los 1000 °C, mientras que la obtención de estos materiales por la vía convencional de fusión requiere temperaturas de 1400-2000 °C [2]. En la Figura 1-1 se muestra el típico perfil de temperaturas requerido para obtener un material vítreo mediante una y otra vía [9].

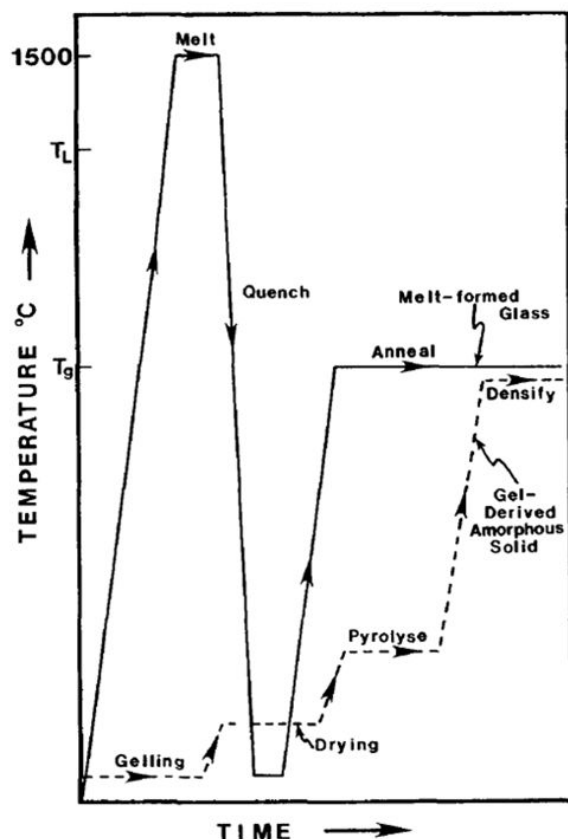


Figura 1-1. Comparativa de la temperatura requerida para la obtención de un vidrio mediante el método tradicional de fusión (línea sólida) y mediante el método sol-gel (línea discontinua) [9].

Antes de seguir profundizando en la química del proceso sol-gel conviene aclarar qué se entiende por “sol” y qué se entiende por “gel”. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros comprendidos entre 1 y 1000 nm [10]. Debido a su pequeño tamaño, el efecto de la gravedad sobre estas partículas es despreciable (no hay sedimentación) y las interacciones dominantes son fuerzas de corto alcance, como las interacciones de van der Waals o las que originan las cargas superficiales, de manera que las partículas exhiben un movimiento browniano en el sol si éste se encuentra en reposo. Así, denominamos sol a la suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, aerosol si la suspensión es en un gas (niebla si las partículas son líquidas y humo si son sólidas) y emulsión si las partículas coloidales son líquidas y se encuentran en un líquido en el cual son inmiscibles.

Por gel se entiende una red rígida interconectada, con poros de tamaño submicrométrico y cadenas poliméricas con longitud media superior a 1 μm [1]. Son varias las combinaciones de sustancias que pueden ser consideradas geles. Flory [11] propuso la siguiente clasificación: a) estructuras laminares ordenadas, b) redes poliméricas covalentes completamente desordenadas, c) redes poliméricas formadas

por agregación física con gran desorden y d) estructuras formadas por partículas desordenadas.

En el proceso sol-gel se pueden distinguir dos etapas principales [12]:

- Conversión del estado sol a gel (hidrólisis y condensación o desestabilización del sol)
- Secado y consolidación o densificación del gel

Conversión del estado sol a gel

a) *Hidrólisis y condensación.* El proceso de hidrólisis consiste en la ruptura de los enlaces M-OR para formar enlaces M-OH, siendo M un metal de transición o metaloide, muy frecuentemente Si, y el grupo R un resto alquilo, típicamente metil, etil, etc., mediante la acción de agua, como su nombre indica. En este punto se debe tener en cuenta que el agua y el alcóxido son inmiscibles entre sí [10]. Así, se emplea el alcohol correspondiente al alcóxido con el que se esté trabajando para evitar posibles reacciones de reesterificación [10]. De esta forma, para llevar a cabo la hidrólisis de, por ejemplo, tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OEt})_4$), se empleará etanol como disolvente, en el cual son miscibles tanto el TEOS como el agua. Además, conviene tener en cuenta que no todas las mezclas TEOS/ H_2O /EtOH son miscibles entre sí, como se muestra a continuación en la Figura 1-2.

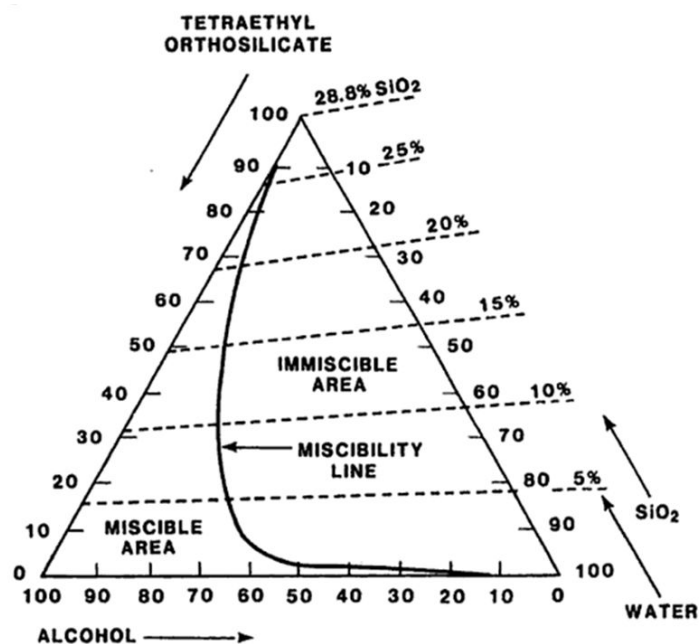
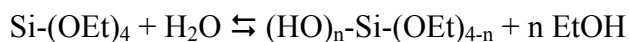
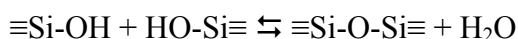


Figura 1-2. Diagrama ternario TEOS/ H_2O /EtOH [10].

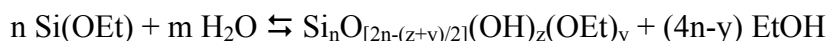
A continuación se muestra el esquema de reacción de hidrólisis para el alcóxido más utilizado, el TEOS.



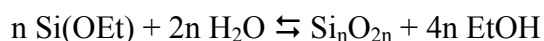
Una vez que algunos de los grupos alcóxido han sido hidrolizados, puede dar comienzo la reacción de condensación entre los grupos silanol (Si-OH) para formar enlaces de tipo siloxano (Si-O-Si).



A continuación se muestra el esquema de la reacción de hidrólisis y condensación de un alcóxido de silicio ($\text{Si}_x(\text{OR})_{5-x}$) tetrafuncional ($x = 1$), como el TEOS, que explicaron con gran claridad Fidalgo e Ilharco [13]:

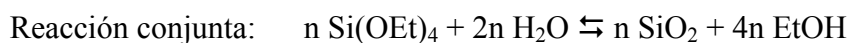
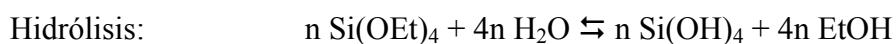


donde $y = z - 2(2n - m)$. Los primeros dímeros y trímeros formados reaccionan rápidamente para formar anillos de siloxanos, de cuatro y seis miembros fundamentalmente (átomos de Si en los enlaces Si-O-Si formados). De esta forma, si la hidrólisis es completa $y = 0$, y si la condensación es completa $z = y = 0$, pudiéndose escribir la reacción de la siguiente forma:



Sin embargo, esto último no ocurre nunca, de manera que siempre quedan grupos silanol sin condensar [13].

Es interesante apuntar que la reacción anterior es el resultado de la suma de las reacciones de hidrólisis y condensación completas [14].



Así, se observa que aunque la cantidad estequiométrica de agua necesaria para la reacción de hidrólisis es de cuatro moles de agua por mol de TEOS, en la reacción global esta relación es de tan solo dos. Esto es de gran importancia, ya que estas dos reacciones conviven en el medio de reacción. Una vez que se han hidrolizado cierto número de moléculas de TEOS, éstas pueden policondensar entre sí, lo que produce agua en el medio de reacción.

b) Desestabilización del sol. La desestabilización del sol a gel se puede llevar a cabo aumentando la temperatura o mediante la adición de electrolitos. Un aumento de la temperatura produce la evaporación del disolvente, lo que incrementa el número de choques entre las partículas coloidales, además de aumentar la energía térmica del sistema y con ello la unión superficial entre dichas partículas. Por otro lado, la adición de electrolitos puede modificar el pH del sol reduciendo la repulsión entre las partículas coloidales. Algunos cationes metálicos tienden a producir precipitación en lugar de la formación del gel [12].

Secado y consolidación

Durante el proceso de secado del gel “húmedo” se eliminan el disolvente y el agua que quedan en los huecos intersticiales, obteniéndose un gel “seco” tras una contracción y endurecimiento del mismo. Durante este proceso se originan tensiones que pueden llegar a fragmentar el sólido obtenido. Son varias las opciones disponibles para evitar la fragmentación del gel [15], siendo probablemente la más eficiente la eliminación del alcohol y el agua en condiciones hipercríticas [16]. El origen de las tensiones que se originan durante el proceso de secado así como diversas opciones para evitarlas no es objeto de este trabajo y se encuentra en la bibliografía [15]. A diferencia del secado, que se lleva a cabo generalmente a una temperatura moderada, la consolidación se produce a temperaturas muy superiores (ver Figura 1-1). En el proceso de consolidación se eliminan los numerosos poros del gel “seco”. Son varios los procesos que tienen lugar durante el proceso de consolidación, los cuales son dependientes del material y de la temperatura de tratamiento [17]. Durante el proceso de consolidación se termina de producir la desorción física del agua de las paredes de los microporos (el agua adsorbida en poros de mayor tamaño se elimina con mayor facilidad y por lo tanto a menor temperatura, durante el proceso de secado). Se

produce además la pirolisis de los grupos orgánicos residuales y la consolidación de los grupos silanol, ya que, como ya se ha comentado, la hidrólisis y condensación nunca es completa [13]. La eliminación de estos grupos residuales origina microporos que se eliminan por sinterización a mayor temperatura. Por último, se produce la sinterización viscosa.

AII.2 Ventajas e inconvenientes del proceso sol-gel

En la Tabla 1-1 se muestran algunas de las principales ventajas y desventajas del proceso sol-gel respecto al proceso tradicional de obtención mediante la fusión de los componentes sólidos.

Tabla 1-1. Principales ventajas y desventajas del proceso sol-gel respecto al proceso tradicional de fusión de los componentes sólidos [2].

VENTAJAS
1) Mayor homogeneidad y pureza 2) Menor temperatura de preparación: <ul style="list-style-type: none">- Ahorro energético- Se minimizan las pérdidas por evaporación- Se minimiza la contaminación del aire- No hay reacción con el recipiente- Se puede evitar la separación de fases y la cristalización 3) Se pueden obtener sólidos no cristalinos diferentes a los que se obtienen mediante el método tradicional 4) Se pueden obtener nuevas fases cristalinas a partir de dichos sólidos no cristalinos 5) Se pueden obtener otros productos como finas capas o recubrimientos
DESVENTAJAS
1) Mayor coste de los materiales de partida 2) Alta contracción durante el procesado 3) Poros residuales finos 4) Hidroxilos residuales 5) Carbono residual 6) Componentes nocivos para la salud en las soluciones orgánicas 7) Largos periodos de tiempo en el procesado

Entre las ventajas cabe destacar la alta pureza que se puede llegar a conseguir, un elevado control del proceso y la posibilidad de obtener materiales que no se pueden conseguir mediante el método tradicional de fusión, como nuevas fases cristalinas o recubrimientos [2].

Entre los nuevos materiales que se han podido sintetizar gracias a la investigación realizada en el proceso sol-gel se encuentran los materiales híbridos orgánico-inorgánico. Estos nuevos materiales se engloban en diferentes categorías con

nombre propio: ORMOSILS (*OR*ganically *MO*dified *SIL*icates, silicatos modificados orgánicamente), ORMOCERS (*OR*ganically *MO*dified *CER*amers, cerámicos modificados orgánicamente) y CERAMERS (*CER*amic *polyMERS*, cerámicos poliméricos) o POLYCERAM (*POLY*meric *CER*AMics, polímeros cerámicos). En estos materiales se consigue una combinación de propiedades que no se puede conseguir en otros materiales [18].

AII.3 Principales factores que afectan el proceso sol-gel

Son varios los factores que afectan de forma decisiva a las reacciones de hidrólisis y condensación y por lo tanto al tipo de estructuras poliméricas que se puede obtener. Estos factores incluyen el alcóxido precursor, el alcohol que se utilice como disolvente, la relación alcóxido/agua, el pH de dicha agua (catálisis ácida o básica), la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, etc. A continuación se comentarán algunos de los factores más importantes.

a) Influencia del precursor.

En los alcóxidos metálicos el metal se encuentra unido a la cadena orgánica mediante un átomo de oxígeno, resultando por lo tanto un grupo susceptible de sufrir hidrólisis. No se debe confundir el metal-orgánico con los organometálicos, en los cuales el metal se encuentra unido a la cadena orgánica mediante un átomo de carbono, siendo el grupo resultante un grupo no hidrolizable. Dentro de la familia de los alcóxidos tanto la naturaleza del metal como la de la cadena orgánica afectan a la reactividad del alcóxido frente a la reacción de hidrólisis. Respecto al metal M la reactividad del alcóxido se puede predecir de forma cualitativa teniendo en cuenta el grado de instauración del metal, expresado por la diferencia $N-Z$, donde N es el número de coordinación encontrado normalmente en el óxido ($N = 4$ para SiO_2 , 6 para TiO_2 , 7 para ZrO_2 , etc.) y Z es el estado de oxidación [12]. Los alcóxidos con $N-Z > 0$ resultan más reactivos que aquellos con $N-Z = 0$. Así, los alcóxidos de silicio ($N = 4$, $Z = 4$: $N-Z = 0$) son menos reactivos que los alcóxidos de metales como el titanio o el circonio, que presentan un estado de oxidación más bajo que su estado de coordinación más frecuente ($N-Z > 0$). Además de la influencia del metal frente a la reacción de hidrólisis se debe tener en cuenta también la influencia del grupo alquilo.

El efecto del grupo alquilo en la reacción de hidrólisis del alcóxido se puede explicar básicamente teniendo en cuenta factores estéricos. Así, si el grupo alquilo presenta ramificaciones o se trata de una cadena orgánica larga, la velocidad de hidrólisis disminuirá. Respecto a la influencia del grupo alquilo, se ha podido demostrar que la ramificación de la cadena orgánica tiene mayor influencia en la velocidad de la reacción de hidrólisis que la longitud de la misma [19].

Teniendo esto en cuenta, si se quiere preparar un material multicomponente a partir de alcóxidos de diferente reactividad se puede hidrolizar parcialmente el alcóxido menos reactivo para añadir después el más reactivo o bien, atenuarse la velocidad de hidrólisis del más rápido mediante la adición de especies acomplejantes. Así, se pueden obtener materiales con enlaces heterogéneos M-O-M* [15].

Si se quiere limitar la funcionalidad del alcóxido precursor se pueden utilizar alcóxidos en los que no todos los grupos son hidrolizables. Dentro de los alcóxidos de silicio se encuentran los dialcoxisilanos ($R'_2Si(OR)_2$) y los trialcoxisilanos ($R'Si(OR)_3$), ambos de gran importancia [19]. La relevancia de los dialcoxisilanos se pone de manifiesto teniendo en cuenta que dan lugar a una familia de compuestos de gran importancia como son las siliconas [20]. De forma análoga los trialcoxisilanos o agentes de acoplamiento de tipo silano tienen también gran importancia tanto científica como industrial y la variedad de ellos que se encuentra disponible comercialmente es muy elevada [21, 22].

b) Influencia del alcohol.

Debido a que el metal-orgánico y el agua son inmiscibles entre sí se suele utilizar un disolvente en el cual sean miscibles ambos componentes para homogeneizar así el medio de reacción. Para evitar reacciones de reesterificación lo habitual es utilizar el alcohol correspondiente al alcóxido utilizado, es decir, si se utiliza TEOS el alcohol a utilizar será etanol. De esta manera, se debe tener en cuenta que el alcohol no actúa sólo como disolvente, ya que puede participar como se ha dicho tanto en la reacción de esterificación ($\equiv Si-OH + ROH \rightleftharpoons \equiv Si-OR + H_2O$) como en la de alcoholisis ($\equiv Si-O-Si\equiv + ROH \rightleftharpoons \equiv Si-OR + HO-Si\equiv$) [19] *¡Error! Marcador no definido.* De todas formas, aunque no es habitual, se pueden preparar geles a partir de la mezcla de alcoxisilano y agua en ausencia de disolvente. En este sistema bifásico el alcohol que se produce por la reacción de hidrólisis en la interfase puede ser suficiente

para homogeneizar el sistema transcurrido cierto tiempo. Esto, como es lógico, se consigue en menos tiempo con una agitación vigorosa.

c) Influencia de la temperatura y el tiempo

La influencia de estos factores conviene analizarla de manera conjunta. El proceso de hidrólisis y condensación produce especies poliméricas, las cuales se crean en dos etapas: crecimiento y recombinación. La primera etapa de crecimiento involucra la polimerización de monómeros u oligómeros parcialmente hidrolizados (monómeros, dímeros y trímeros fundamentalmente). Estos oligómeros son los “bloques” estructurales que participan en la siguiente etapa de recombinación. A medida que el proceso avanza el número de estas especies disminuye aumentando la población de polímeros de mayor peso molecular [23]. Estos procesos se ven favorecidos con el tiempo y la temperatura, como demostró Yoldas mediante resonancia magnética nuclear de Si^{29} (Si^{29} -RMN o Si^{29} -NMR, *nuclear magnetic resonance*) y cromatografía de líquidos por exclusión de tamaño (SEC, *size-exclusion liquid chromatography*) [23]. Yoldas demostró que para unas mismas condiciones de reacción se podía llegar a una distribución de tamaño de estos polímeros muy similar con tiempos largos a baja temperatura o en menor tiempo trabajando a mayor temperatura. También fue Yoldas [24] quién observó que este efecto es más acusado en mezclas más concentradas y con elevada cantidad de agua.

En definitiva, como es de esperar, las reacciones de hidrólisis y condensación se ven favorecidas con un aumento de la temperatura y con tiempos prolongados de reacción. Además, en sistemas abiertos, un aumento de la temperatura provoca la evaporación de parte del alcohol utilizado como disolvente, con lo que aumenta la concentración de las especies reaccionantes en el medio de reacción, disminuyendo su distancia media y aumentando la probabilidad de choque efectivo. Fue nuevamente Yoldas [25] quién estudió el efecto del aumento de concentración de las especies reaccionantes mediante la evaporación parcial del disolvente. Yoldas concluyó que este factor tiene poco efecto en condiciones de cantidad de agua limitada, mientras que es de gran importancia si se trabaja en condiciones de exceso de agua respecto al metal-orgánico a hidrolizar.

Hasta ahora hemos visto el efecto de la temperatura centrándonos en las reacciones de hidrólisis y condensación en la etapa de conversión de sol a gel. Como puede verse en la Figura 1-1, este proceso suele llevarse a cabo a temperatura

moderada, próxima a la temperatura ambiente. Sin embargo, como puede observarse en la misma figura, en los procesos de secado y consolidación del material obtenido la temperatura de trabajo es sustancialmente mayor. De esta forma, es en estos procesos donde el efecto de la temperatura de trabajo adquiere su gran importancia. En el año 1958 Young publicó un interesante trabajo en el cual explicó el efecto de la temperatura de tratamiento de sílices obtenidas a partir de tetracloruro de silicio [26]. Young trató el material de partida a diferentes temperaturas comprendidas entre 150 y 1050 °C con un incremento de 100 °C entre cada una de ellas. En la Figura 1-3 se muestra la variación del área BET con la temperatura de tratamiento que observó.

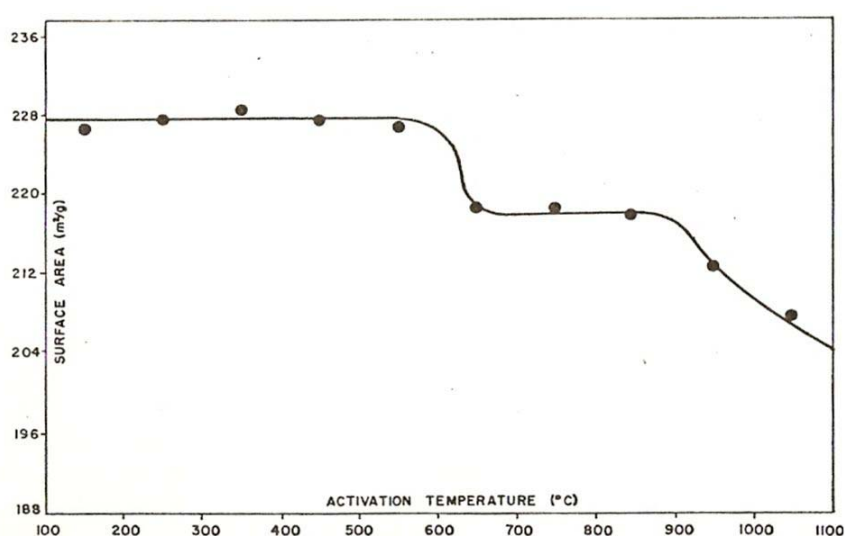


Figura 1-3. Variación del área BET con la temperatura de tratamiento de una sílice preparada a partir de la hidrólisis de SiCl_4 [17].

En esta figura se observa que el área BET se mantiene hasta unos 550-600 °C. Young sugiere que esta disminución en el área BET puede deberse a la transformación de cuarzo- α a cuarzo- β , la cual se da a 575 °C. Esta suposición se ve apoyada por el cambio que observa en la densidad del material, que pasa de ser 2.2 g/cm³, propio de la sílice amorfa, a ser 2.6 g/cm³, propio del cuarzo- α . La disminución en el área BET que se observa a partir de unos 900 °C es atribuida al proceso de sinterización. Young observó además que esta disminución era dependiente del tiempo, como cabe esperar de un proceso de sinterización.

En este trabajo, se estudió el comportamiento de la superficie de la sílice mediante isothermas de adsorción-desorción de agua a diferentes temperaturas y la medición de la pérdida de peso detectada. Young asumió que cada molécula de agua desprendida provenía de la condensación de dos grupos silanol. Además, teniendo en

cuenta que el agua se adsorbe sólo sobre los enlaces polares Si-OH y no sobre los enlaces homopolares Si-O-Si, extrajo relevantes conclusiones:

- La condensación de los grupos silanol para dar enlaces siloxano no ocurre hasta que no se alcanza una temperatura de 170 °C.
- La condensación de los grupos silanol que han condensado es reversible hasta 400 °C, pudiéndose obtener de nuevo los grupos silanol mediante la rehidratación con vapor de agua.
- A temperatura superior a 400 °C, el número de sitios deshidratados que pueden volver a hidratarse disminuye hasta que a una temperatura de 850 °C ya no se produce la quimisorción de agua.
- No todos los grupos silanol condensan entre sí para dar grupos siloxano incluso a temperaturas a las cuales ya se está produciendo la sinterización, esto es, a partir de 900 °C. De esta forma, en la superficie de la sílice tendremos enlaces Si-O-Si y enlaces Si-OH incluso habiendo tratado la sílice a elevada temperatura.

En la Figura 1-4 se muestra la relación entre los hidroxilos superficiales que condensan de forma reversible e irreversible frente a la temperatura de tratamiento de la sílice.

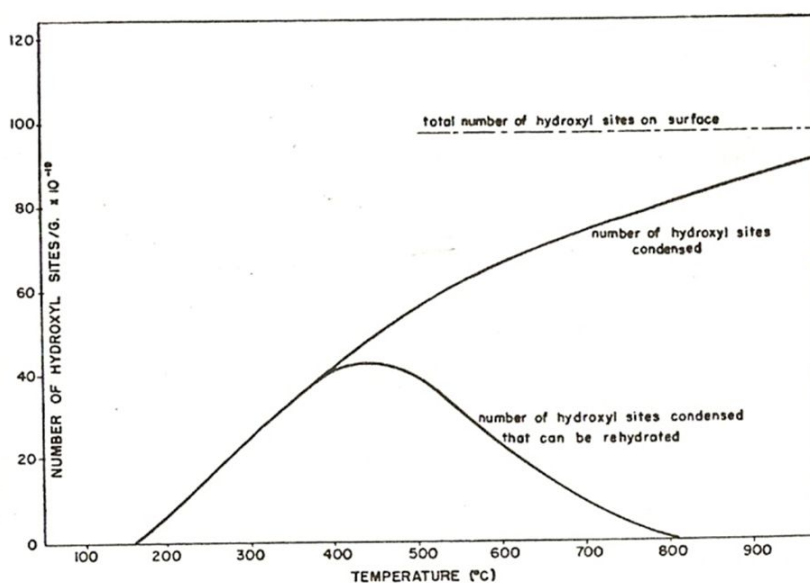


Figura 1-4. Cambio en el número de silanoles superficiales con la temperatura de tratamiento de una sílice preparada a partir de la hidrólisis de SiCl_4 [17].

De esta forma Young observó una importante disminución de los grupos silanol superficiales de la sílice al ser tratada a temperaturas superiores a 400 °C, temperatura a partir de la cual la condensación de los grupos silanol deja de ser completamente reversible. Se observó que la superficie de sílice deshidratada a elevada temperatura no es nuevamente rehidratada no siquiera a presiones relativas de vapor de agua próximas a la de saturación, mientras que a baja temperatura la rehidratación resulta reversible en diferente grado en función de la temperatura. En este trabajo Young propuso una explicación a este diferente comportamiento de los grupos silanol frente a la condensación, en función de la temperatura a la cual se ha producido, a partir de dos posibles mecanismos. En el primero de ellos (ver Figura 1-5a) se propone que la condensación a baja temperatura puede conducir a la formación del enlace Si-O-Si tensionado ($\text{Si-O}^*\text{-Si}$), de manera que se puede rehidratar, mientras que si la temperatura de tratamiento es suficientemente elevada, el enlace siloxano deja de estar tensionado y ya no se rehidrata (el agua no se quimisorbe sobre los enlaces homopolares Si-O-Si). En el segundo mecanismo propuesto, simplemente se trata de una condensación incompleta debido a la baja temperatura de tratamiento, de manera que quedan grupos silanol sobre los cuales la quimisorción de agua puede darse (ver Figura 1-5b).

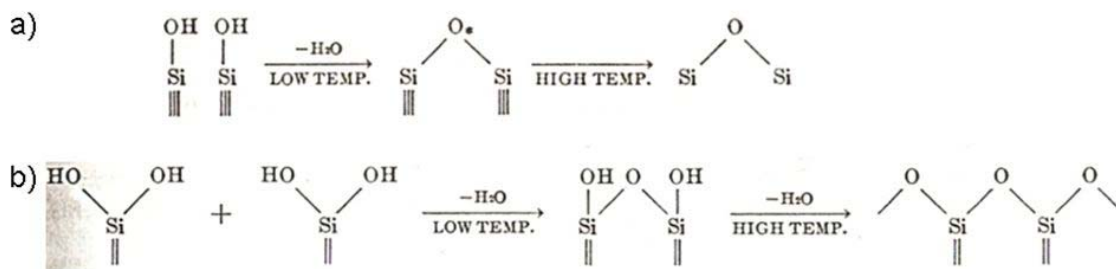


Figura 1-5. Mecanismos de condensación a baja y alta temperatura propuestos por Young [17].

d) Influencia del catalizador

La reacción de hidrólisis es más rápida y completa cuando se emplean catalizadores. Lo más habitual es el uso de ácidos minerales o hidróxido amónico [15] **Error! Marcador no definido.**, pero se conocen multitud de catalizadores como ácido acético, KOH, aminas, KF o HF entre otros [10]. A comienzos de la década de los 50 Aelion y col. [27] estudiaron la hidrólisis de TEOS en condiciones ácidas y básicas. Estos autores observaron la gran influencia en la reacción de hidrólisis de la fuerza y

concentración del ácido o base empleado, respecto a otros factores de menor importancia como la temperatura o el disolvente. Además calcularon el orden de reacción, concluyendo que la reacción de hidrólisis del TEOS es de segundo orden respecto a la concentración de HCl y de primer orden respecto a la de NaOH. Si la concentración de TEOS es elevada, el orden de reacción se complica, apareciendo reacciones secundarias, para el caso de la reacción catalizada con NaOH.

Pope y Mackenzie [28] estudiaron el efecto de diferentes catalizadores sobre las reacciones de hidrólisis y condensación del sistema TEOS/H₂O/EtOH. Estos autores propusieron un mecanismo de reacción de ataque electrófilo si la reacción se da en medio ácido y de sustitución nucleófila si la reacción se lleva a cabo en medio básico. En los dos casos, como es de esperar, la velocidad de reacción global aumenta con la cantidad de ácido o base respectivamente. Respecto a la velocidad de reacción, lo realmente trascendente es la diferencia entre las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis y condensación, ya que conducen a estructuras poliméricas diferentes. Así, en condiciones de catálisis ácida, la hidrólisis es rápida en comparación con la polimerización. En estas condiciones los polímeros que se obtienen son de tipo lineal poco ramificados (ver Figura 1-6) [10, 12, 14, 15]. La consolidación de estas estructuras conduce a la formación de vidrios con poros pequeños [28]. El control en el tipo de estructura polimérica a obtener resulta de gran interés, ya que son los polímeros lineales los que se requieren para la formación de capas homogéneas en los recubrimientos [12]. De manera análoga, en condiciones de catálisis básica, la velocidad de hidrólisis es superior a la velocidad de polimerización, lo que conduce a la formación de polímeros altamente entrecruzados y estructuras con poros de gran tamaño después de la consolidación (ver Figura 1-6) [10, 12, 14, 15].

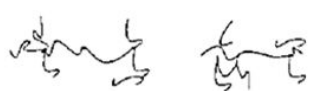
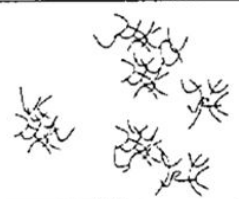
	Acid Catalyzed	Base Catalyzed
Reaction Mechanism	<p><i>Hydrolysis</i></p> $H^+ + \text{>Si-OR} \xrightleftharpoons{\text{fast}} \text{>Si}^+-\text{O}^-\text{R} \xrightleftharpoons{\text{slow}} \text{>Si-OH} + \text{OR}^+$ $H_2O + \text{>Si}^+-\text{O}^-\text{R} \xrightarrow{\text{slow}} \text{>Si-OH} + \text{ROH} + H^+$ <p><i>Condensation</i></p> $H^+ + \text{>Si-OR} \xrightleftharpoons{\text{fast}} \text{>Si}^+-\text{O}^-\text{R}$ $\text{>Si-OH} + \text{>Si}^+-\text{O}^-\text{R} \xrightarrow{\text{slow}} \text{>Si-O-Si<} + \text{ROH}$	<p><i>Hydrolysis</i></p> $OH^- + \text{>Si-OR} \xrightarrow{\text{slow}} \text{>Si-OH} + \text{OR}^-$ $\text{OR}^- + H_2O \xrightarrow{\text{fast}} \text{ROH} + OH^-$ <p><i>Condensation</i></p> $\text{>Si-OH} + OH^- \xrightarrow{\text{fast}} \text{>Si-O}^- + H_2O$ $\text{>Si-O}^- + \text{>Si-OR} \xrightarrow{\text{slow}} \text{>Si-O-Si<} + \text{RO}^-$
Gel Structure		

Figura 1-6. Mecanismo de reacción y estructuras poliméricas que se obtienen tras la hidrólisis y condensación de TEOS en condiciones de catálisis ácida o básica [14].

e) Influencia de la cantidad de agua

Como es de esperar en un proceso de hidrólisis, la cantidad de agua relativa es un factor fundamental a tener en cuenta. La reacción de hidrólisis de TEOS se ha llevado a cabo con diferentes cantidades de agua, desde menos de un mol de agua por mol de TEOS hasta 25 moles de agua por mol de TEOS, dependiendo de la estructura final deseada (fibras, monolitos, partículas coloidales, etc.) [10]. Una proporción de agua elevada favorece la formación de polímeros entrecruzados, lo que lleva a la formación de redes tridimensionales y por lo tanto geles y vidrios monolíticos. Sin embargo, el empleo de una proporción de agua pequeña favorece la formación de polímeros lineales, estructuras que resultan útiles para la formación de recubrimientos [12, 15, 29]. La formación de polímeros ramificados con alta cantidad de agua se debe a que en estas condiciones de hidrólisis una gran proporción de grupos alcóxido son hidrolizados. Así, los grupos silanol formados pueden condensar tanto con otros grupos silanol como con grupos alcóxido sin hidrolizar [25]. Al ser varios los grupos hidrolizados por molécula de alcoxisilano, estas reacciones conducen a estructuras poliméricas ramificadas. Por el contrario, si la cantidad de agua en el medio de reacción es limitada, sólo una baja proporción de los grupos alcóxido son hidrolizados. De esta forma, la reacción de condensación se ve limitada ya que dos

grupos alcóxido no reaccionan entre sí. En estas condiciones, los polímeros formados tienden a tener una estructura lineal [25].

La distribución de tamaño de los polímeros formados se ve a su vez determinada en gran medida por la concentración del alcoxisilano en el medio de reacción. Así, a mayor concentración de TEOS, la distancia media entre las moléculas es menor y la probabilidad de choque efectivo aumenta, con lo que se obtienen cadenas poliméricas de mayor tamaño [25].

AII.4 Métodos para obtener el recubrimiento

Son varios los métodos que se llevan tiempo utilizando para obtener recubrimientos de sílice sobre diferentes sustratos, siendo de entre ellas los más comunes “*dip-coating*” y “*spin-coating*” [7].

El método de “*dip-coating*” consiste en la inmersión y retirada del sustrato en la disolución que contiene el precursor (sol), de manera que una delgada capa del sol queda adherida al sustrato, formando el recubrimiento. Este método ha sido ampliamente estudiado, de manera que se conocen bien los parámetros que afectan de forma decisiva al espesor de la capa formada. Mediante este método se pueden recubrir formas complejas, pero en este caso no se obtienen recubrimientos homogéneos sobre toda la superficie. Este proceso puede llevarse a cabo en continuo o en discontinuo (ver Figura 1-7a). Información más detallada sobre este proceso se encuentra con facilidad en la bibliografía [7].

El otro método cuyo uso está muy extendido es el de “*spin-coating*”. Este método consiste en la deposición del sol que contiene el precursor adecuado gota a gota sobre el sustrato, el cual se encuentra girando, como puede verse en la Figura 1-7b. En este caso el espesor del recubrimiento está relacionado con la velocidad de giro del sustrato, ya que el sol se extiende por el sustrato impulsado por la fuerza centrífuga que origina el giro. Una de las desventajas de este método es que se encuentra restringido a sustratos pequeños, aplanados y con geometría simple [7].

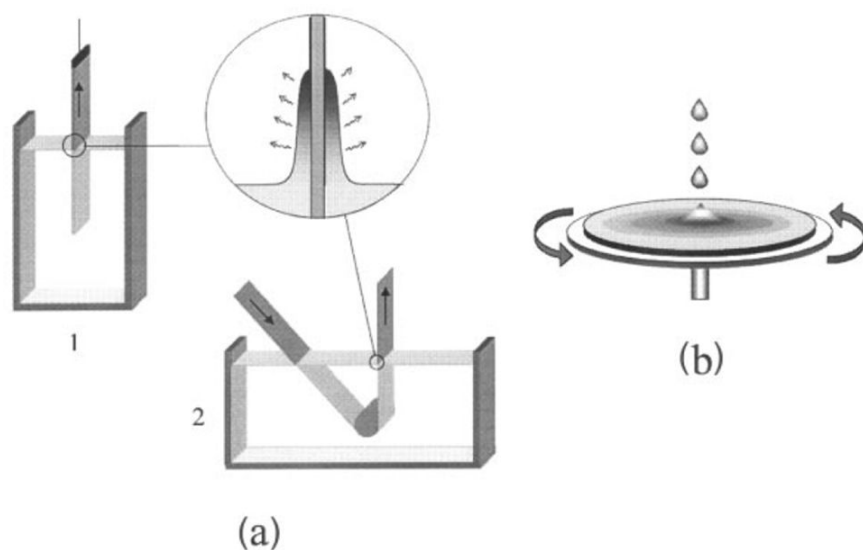


Figura 1-7. Representación esquemática del proceso de recubrimiento por "dip-coating" (en discontinuo (a-1) o en continuo (a-2)) o por "spin-coating" (b) [7].

Otros métodos no tan extendidos para obtener recubrimientos son los conocidos como flujo capilar (más conocido por su nombre en inglés, *capillar flow*) o pulverizado (también denominado sprayado o, en inglés, *spraying*). El método del flujo capilar consiste en la deposición del sol con el precursor adecuado sobre el sustrato (que debe ser plano) mediante un capilar. Se forma un menisco entre el capilar y el sustrato y se mueve el sustrato respecto al capilar, formándose la capa de recubrimiento. Este método es similar al método de "dip-coating", pero con la ventaja de que la cantidad relativa de sol que se necesita para obtener un mismo recubrimiento es menor [7]. El último método que debe ser comentado es el de pulverización del sol sobre el sustrato a recubrir. Las pequeñas gotas del sol no se deben secar y gelificar antes de llegar al sustrato, sino que deben condensar sobre el sustrato una vez la capa ha sido formada. Para que esto suceda la viscosidad del sol debe ser baja y el grado de polimerización no debe ser elevado. De esta forma se pueden obtener recubrimientos homogéneos [7].

Todos los métodos comentados tienen una importante limitación: sólo pueden ser recubiertos sustratos a partir de cierto tamaño, y en algunos casos, además, el sustrato debe tener cierta geometría.

AII.5 Bibliografía

- [1] L. L. Hench, J. K. West. The Sol-Gel process. *Chemical Reviews* 1990; 90(1): 33-72.
- [2] J. D. Mackenzie. Glasses from melts and glasses from gels, a comparison. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1982; 48(1): 1-10.
- [3] J. J. Ebelmen. Recherches sur quelques composés de l'urane. *Annales de Chemie et de Physique* 1842; 5: 199.
- [4] R. Roy. Aids in hydrothermal experimentation: II, methods of making mixtures for both "dry" and "wet" phase equilibrium studies. *Journal of the American Ceramic Society* 1956; 39(4): 145-6.
- [5] R. Roy, E. F. Osborn. The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *American Mineralogist* 1954; 39: 853-85.
- [6] H. Dislich, P. Hinz. History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1982; 48(1): 11-6.
- [7] M. Guglielmi. Glass:sol-gel coatings. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Ed. K. H. J. Buschov. Elsevier Science Ltd. 2001. ISBN: 0-08-0431526, pp. 3575-9.
- [8] H. Schmidt. Chemistry of material preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988; 100(1-3): 51-64.
- [9] J. D. Mackenzie. Applications of the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988; 100(1-3): 162-168.
- [10] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, Inc. San Diego, CA, USA 1990.
- [11] P. J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press. Ithaca, New York, USA, 1953.
- [12] Esther Ocaña García. Refuerzo de materiales vítreos para su uso en aplicaciones tradicionales. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, España, 2001.
- [13] A. Fidalgo, L. M. Ilharco. Correlation between physical properties and structure of silica xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2004; 347(1-3): 128-137.
- [14] S. Y. Chang, T. A. Ring. Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1992; 147 & 148: 56-61.
- [15] Fausto Rubio Alonso. Estudio químico-físico de la preparación por el método sol-gel de materiales del sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, España, 1994.
- [16] M. Prassas, J. Phalippou, J. Zarzycki. Synthesis of monolithic silica gels by hypercritical solvent evacuation. *Journal of Materials Science* 1984; 19(5): 1656-65.
- [17] G. J. Young. Interaction of vapor water with silica surfaces. *Journal of Colloid Science* 1958; 13(1): 67-85.
- [18] J. Livage. Sol-gel processes. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1997; 2(2): 132-8.
- [19] C. J. Brinker. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1988; 100(1-3): 31-50.
- [20] R. Anderson, B. Arkles, C. L. Larson. *Petrarch Systems Silanes and Silicones* (Petrarch Systems, 1987)
- [21] E. P. Plueddemann. *Silane Coupling Agents*. Ed. Plenum Press, New York, USA, 1982.

- [22] GELEST 2000. Gelest Inc. 1998
- [23] B. E. Yoldas. Hydrolytic polycondensation of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and effect of reaction parameters. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1986; 83(3): 375-90.
- [24] B. E. Yoldas. Modification of polymer-gel structures. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1984; 63(1-2): 145-54.
- [25] B. E. Yoldas. Effect of molecular separation on the hydrolytic polycondensation of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1986; 82(1-3): 11-23.
- [26] G. J. Young. Interaction of vapor water with silica surfaces. *Journal of Colloid Science* 1958; 13(1): 67-85.
- [27] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich. Hydrolysis of ethyl silicate. *Journal of the American Chemical Society* 1950; 72(12): 5705-12.
- [28] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie. Sol-gel processing of silica II: The role of catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1986; 87(1-2): 185-98.
- [29] S. Sakka, K. Kamiya. The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1982; 48(1): 31-46.

